

Sur le dosage de très faibles quantités de fer dans l'eau

ÉTUDE CRITIQUE DE QUELQUES MÉTHODES

THÈSE

POUR

l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université

(MENTION PHARMACIE)

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE LE 25 JUIN 1927

par

MAURICE FERNAND PLAS

INTERNE EN PHARMACIE DES HOPITAUX DE PARIS

Né à Vigéois (Corrèze) le 4 décembre 1901

Examineurs de la Thèse

{ MM. GRÉLOT, *Président*.
FAVREL
CORDEBARD } *Juges.*

LIBRAIRIE CLASSIQUE GIBERT, 30, BOULEVARD SAINT-MICHEL ET RUE RACINE

PARIS

1927

**Sur le dosage de très faibles quantités
de fer dans l'eau**

ÉTUDE CRITIQUE DE QUELQUES MÉTHODES

Sur le design de l'art de la sculpture
de l'art de la sculpture

EXPOSÉ DES ARTS DE LA SCULPTURE

Sur le dosage de très faibles quantités de fer dans l'eau

ÉTUDE CRITIQUE DE QUELQUES MÉTHODES

THÈSE

POUR

l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université

(MENTION PHARMACIE)

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE LE 25 JUIN 1927

par

MAURICE FERNAND PLAS

INTERNE EN PHARMACIE DES HOPITAUX DE PARIS

Né à Vigeois (Corrèze) le 4 décembre 1901

Examineurs de la Thèse

{	MM. GRÉLOT, <i>Président.</i>	{	<i>Juges.</i>
	FAVREL		
	CORDEBARD		

LIBRAIRIE CLASSIQUE GIBERT, 30, BOULEVARD SAINT-MICHEL ET RUE RACINE

PARIS

1927

PERSONNEL ENSEIGNANT

DOYEN : M. BRUNTZ, $\mathbb{N}$, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$, $\mathbb{O}$, $\mathbb{X}$, $\mathbb{X}$.

ASSESSEUR : M. PASTUREAU, $\mathbb{N}$, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$.

PROFESSEURS :

MM. FAVREL, $\mathbb{N}$, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$	Chimie organique.
GRÉLOT, $\mathbb{N}$, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$, $\mathbb{I}$	Pharmacie galénique.
BRUNTZ, $\mathbb{N}$, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$, $\mathbb{O}$, $\mathbb{X}$, $\mathbb{X}$	Matière médicale.
DOURIS, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$, $\mathbb{I}$, $\mathbb{X}$	Toxicologie.
PASTUREAU, $\mathbb{N}$, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$	Pharmacie chimique.
SEYOT, $\mathbb{N}$, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$, $\mathbb{I}$	Histoire naturelle.
LASSEUR, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$, $\mathbb{I}$	Microbiologie.

AGRÉGÉ LIBRE :

M. GIRARDET, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$	Chimie et Toxicologie.
--	------------------------

CHARGÉS DE COURS :

MM. FAVREL, $\mathbb{N}$, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$	Chimie minérale et minéralogie.
GRÉLOT, $\mathbb{N}$, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$, $\mathbb{I}$	Hydrologie.
BRUNTZ, $\mathbb{N}$, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$, $\mathbb{O}$, $\mathbb{X}$, $\mathbb{X}$	Zoologie.
DOURIS, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$, $\mathbb{I}$, $\mathbb{X}$	Chimie biologique.
PILLOT, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$	Physique.
VERNIER, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$	Hygiène.
RENARD, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$	Législation et Déontologie.
GILLOT, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$	Pharmacotechnie.
CORDEBARD, $\mathbb{Q}$, $\mathbb{I}$	Analyse chimique.



CHEFS DE TRAVAUX :

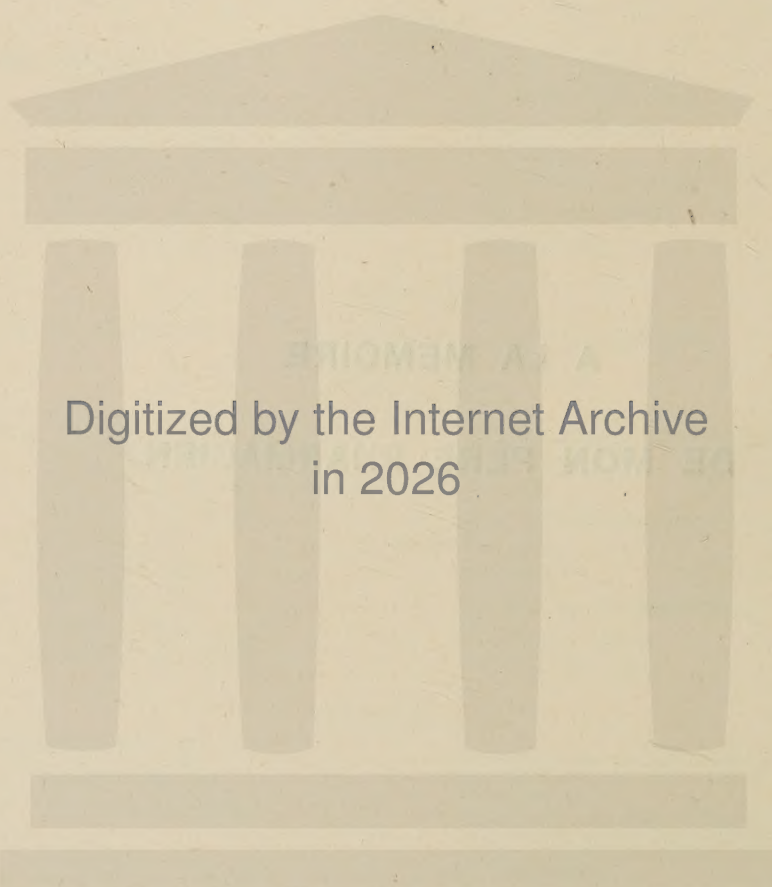
MM. VERNIER, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$	Microbiologie et Parasitologie.
GILLOT, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$, $\mathbb{I}$	Pharmacie.
CORDEBARD, $\mathbb{Q}$, $\mathbb{I}$	Toxicologie, Chimie, Analyse chimique, Chimie biologique.
Steimetz.....	Micrographie.
PILLOT, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$, chargé de travaux...	Physique.

SECRÉTARIAT :

MM. BERTRAND, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$	Secrétaire.
ROVEL, $\mathbb{N}$, $\mathbb{I}$, $\mathbb{Q}$	Secrétaire en disponibilité.

La faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.

A LA MÉMOIRE
DE MON PÈRE PHARMACIEN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SUR LE DOSAGE DE TRÈS FAIBLES QUANTITÉS DE FER DANS L'EAU

INTRODUCTION

Le dosage du fer dans l'eau est assez fréquent, mais c'est une opération longue et délicate, malgré les nombreux procédés connus pour doser le fer soit à l'état de sel ferreux, soit à l'état de sel ferrique. Un seul jusqu'à présent donne pour l'eau des résultats d'une précision convenable, c'est le dosage à l'état de sesquioxyde, après précipitation du fer à l'état de sel ferrique par l'ammoniaque et calcination du précipité obtenu. Celui-ci cependant demande une assez grande quantité d'eau (3 à 7 litres) et toute une série de manipulations longues et minutieuses.

Pour obvier à ces inconvénients et pour éviter l'emploi de méthodes colorimétriques pour lesquelles l'appréciation de l'égalité de teinte dépend de l'œil de l'observateur, Monsieur le Professeur Grélot chercha à utiliser la méthode Malvezin, donnée comme susceptible d'une grande précision. Ce procédé utilise la réduction des sels ferriques en sels ferreux sous l'influence de l'hyposulfite. On se sert comme indicateur de salicylate de soude donnant une coloration violette avec les sels ferriques.

Ayant reconnu que les résultats varient avec les conditions d'expérience, Monsieur le professeur Grélot nous

proposa d'entreprendre l'étude du dosage du fer dans l'eau. Il nous confia le soin de rechercher une méthode simple et précise, nous conseillant l'examen de la méthode de Malvezin et son application dans l'étude qui nous intéresse.

C'est le résultat de ces recherches que nous allons exposer en insistant tout particulièrement sur l'influence de l'acidité sur les résultats obtenus variables suivant que, pour la même quantité de liquide et d'acide, la solution est riche ou pauvre en sel ferrique.

Nous avons changé, en premier lieu, l'acide employé : en opérant pour chacun de la même façon, les résultats obtenus n'ont pas été meilleurs. Nous avons, ensuite, recherché quel était, pour la même acidité, le maximum de sensibilité de la coloration du salicylate de soude sur les sels ferriques, et avons comparé les résultats obtenus à ceux que donne le sulfoeyanure de potassium, soit après le passage du sulfoeyanure ferrique dans l'éther, soit directement sur la solution aqueuse.

Nous avons également étudié l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution ferrique contenant de l'acide tartrique et de la lessive de soude, et cherché à utiliser cette coloration verte très sensible pour établir une méthode colorimétrique du dosage du fer dans l'eau.

Nous avons insisté sur l'influence de la durée du passage de l'hydrogène sulfuré qui, ainsi qu'on le verra plus loin, a une grande importance sur la coloration obtenue, quelles que soient les proportions et les concentrations des réactifs employés.

En résumé, notre sujet se divise en cinq chapitres :

CHAPITRE PREMIER — Examen de méthodes connues de dosage du fer et recherche des plus aptes à doser cet élément dans l'eau ;

CHAPITRE II — Examen de la méthode de Malvezin ;

CHAPITRE III — Influence des proportions réciproques de fer et de salicylate de soude en solution chlorhydrique ;

CHAPITRE IV — Comparaison des résultats obtenus avec la méthode au salicylate de soude et les méthodes au sulfocyanure de potassium et à l'alloxantine ;

CHAPITRE V — Etude de l'action de l'hydrogène sulfuré sur les sels ferriques en présence d'acide tartrique et de lessive de soude.

Avant d'aborder l'étude détaillée de ce travail, nous prions Monsieur le Professeur Grélot, qui nous a confié ces recherches, prodigué ses précieux conseils et qui a bien voulu accepter la direction de cette thèse, d'agréer l'hommage respectueux de notre profonde gratitude.

CHAPITRE PREMIER

Examen de méthodes connues de dosage du fer et recherche des plus aptes à doser cet élément dans l'eau

Nous allons examiner les principales méthodes connues jusqu'à ce jour pour doser le fer. Pour celles qui servent à doser le fer dans une eau, nous donnerons la technique employée, les avantages et les inconvénients ; — pour les autres, nous citerons simplement le principe et les causes qui les font rejeter pour l'analyse de l'eau.

Quant aux procédés qui n'ont pas encore servi pour doser cet élément dans l'eau et qui nous paraissent susceptibles de donner de bons résultats, nous les étudierons plus loin au cours de ce travail.

Nous passerons volontairement sous silence les méthodes données pour doser le fer en présence soit d'un grand excès d'acide, (tel le procédé Meurice), soit mélangé à un autre élément, les minerais par exemple, — ou bien encore celles qui permettent de doser le fer sous différents états, la quantité de fer totale seule nous intéressant et les conditions précédentes ne se rencontrant pas au cours du dosage particulier du fer dans l'eau.

Pour étudier ces différentes méthodes, nous suivrons l'ordre ci-après :

- 1^o — Méthodes électriques ;
- 2^o — Méthodes par pesée ;
- 3^o — Méthodes volumétriques ;
- 4^o — Méthodes colorimétriques.

1° Méthodes électriques

La méthode la plus usitée consiste à électrolyser le sel ferreux ou ferrique à l'état d'oxalate double de potassium et de fer. Elle est beaucoup plus lente et plus laborieuse que les méthodes volumétriques sans être plus exacte. Nous n'insisterons donc pas et nous allons immédiatement passer aux méthodes par pesée.

2° Méthodes par pesée

a) *A l'état d'oxyde ferrique* $\text{Fe}^2 \text{O}^3$ — C'est le procédé le plus connu et le plus exact de dosage du fer dans l'eau.

Principe : On évapore une assez grande quantité d'eau : 2 à 3 litres. On insolubilise la silice par calcination. On dose le fer à l'état de sel ferrique en le précipitant par l'ammoniaque.

M. Peteri a modifié ce procédé et opère de la façon suivante (1).

Le résidu fixe déterminé à 180° est dissout dans un peu d'acide nitrique dilué, évaporé à sec puis chauffé à $105/110^\circ$. On reprend par l'eau et quelques gouttes d'acide azotique. On filtre après avoir laissé déposer pour séparer la silice insoluble. On ajoute au filtrat un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque et un faible excès d'ammoniaque. On fait bouillir 2 minutes. On filtre, on lave à l'eau. On sèche à l'étuve. On recueille dans un creuset de platine taré, on ajoute du carbonate de potassium, on fond prudemment au chalumeau.

On détache la masse avec de l'eau distillée chaude et l'hydrate de fer insoluble dépose. On filtre sur filtre sans

(1) Peteri — *Annales des falsifications et des fraudes*, année 1924, page 470 — d'après *Chimie et Industrie*, année 1924, n° 2, page 265 — d'après *Ann. Sgiene*, année 1923, n° 6, page 400.

cendre, on lave à l'eau chaude, on sèche et on place le résidu et le filtre dans un creuset de platine taré. On brûle puis on calcine à la soufflerie avec modération de telle sorte que le précipité reste bien rougeâtre. On sèche et on pèse le fer total sous forme de sesquioxyde de fer. Le filtrat contient un aluminat alcalin qu'on peut doser à l'état d'alumine.

Ce procédé de dosage réclame une grande quantité d'eau à évaporer; il est très long et d'une conduite délicate. Il est impossible de l'effectuer près de la source, ainsi qu'il est conseillé de le faire lorsqu'on ne peut plus confirmer la présence de fer dans l'eau filtrée après transport au laboratoire.

b) *Dosage à l'état de phosphate ferrique* PO_4Fe — On emploie ce procédé seulement si la solution ferrique contient de l'acide phosphorique.

L'acide phosphorique est précipité par l'ammoniaque, dans la méthode ordinaire par précipitation. Pour l'éliminer, le précipité obtenu est calciné dans un creuset de platine. Le résidu est traité par six fois son poids d'un mélange composé de 4 parties de carbonate de sodium anhydre et d'une partie de silice pure. On fond au chalumeau, on reprend la masse fondue par l'eau additionnée d'un peu de carbonate d'ammoniaque et on filtre. Le filtrat contient alors tout l'acide phosphorique et un peu de silice, tandis que le résidu renferme tout le fer.

La méthode consistant à traiter directement le fer par l'acide phosphorique évite donc cette manipulation; mais elle présente tous les inconvénients que nous avons signalés pour le dosage par précipitation préconisé par Peteri et l'acide phosphorique n'entraîne pas seulement le fer mais beaucoup d'autres métaux.

c) *Dosage à l'état de sulfure* — C'est le procédé Delffs. Il consiste à traiter par l'hydrogène sulfuré la liqueur ferrique neutralisée par l'ammoniaque. Il se produit la réaction suivante :



On sèche le soufre ainsi obtenu et on le pèse. On peut facilement en déduire le poids du fer. Chaque atome de soufre correspond à une molécule d'oxyde de fer ou à 2 atomes de fer. Il faut pour ce procédé que le fer soit au maximum et que la liqueur ne contienne aucune substance susceptible de décomposer l'hydrogène sulfuré avec dépôt de soufre. Ces inconvénients la font peu employer.

d) *Dosage par le nitroso β naphthol* — Le nitroso β naphthol en solution acétique donne avec les solutions ferriques acides un précipité tout à fait insoluble, tandis que l'aluminium n'est pas précipité de même que le chrome, le manganèse et le zinc.

La solution ferrique suffisamment concentrée est neutralisée aussi exactement que possible par l'ammoniaque.

On ajoute de l'acide acétique à 50 % et quelques centimètres cubes d'une solution à 4 % de nitroso β naphthol. On laisse reposer une nuit ; au bout de ce temps on filtre, on lave à l'acide acétique faible jusqu'à ce que la liqueur soit incolore et on calcine humide dans un creuset de platine.

L'aluminium reste entièrement en solution. Cette méthode est précieuse pour séparer et doser de très petites quantités de fer en présence de beaucoup d'aluminium. Mais la calcination du précipité est assez délicate, il faut chauffer très doucement au début, sans couvrir le creuset. On retire le bec Bunsen dès que le filtre prend feu et en-

suite on chauffe un peu plus fortement, mais sans dépasser le rouge sombre.

Le sesquioxyle obtenu doit être rouge brique, s'il était noir le résultat serait douteux.

Dans l'eau nous ne rencontrons jamais des quantités d'alumine pouvant être gênantes, seul cas où il convienne d'utiliser ce procédé.

Remarque — Parmi les dosages par pesée, le dosage par précipitation à l'aide de l'ammoniaque est seul intéressant. La technique pour le dosage du fer dans l'eau est bien définie, très exacte; nous n'y reviendrons pas au cours de notre travail.

3^e Méthodes volumétriques

Nous allons commencer par l'étude des méthodes de dosage à l'état de sel ferreux. Ces procédés exigent une grande minutie, car les sels ferreux se transforment facilement au contact de l'air en sels ferriques. Il faut prendre de nombreuses précautions pour préparer et conserver les solutions types étalons.

Procédé Marguerite au permanganate (1)

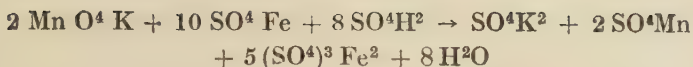
La méthode la plus répandue et l'une des plus anciennes est celle préconisée par Marguerite.

Principe de la méthode — Le fer sous forme de sel ferreux est transformé en sel ferrique par le permanganate de potasse, d'après la réaction suivante :

$$\text{Mn O}_4^- + 5 \text{ Fe}^{++} + 8 \text{ H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{++} + 5 \text{ Fe}^{+++} + 4 \text{ H}_2 \text{ O}$$

ou sans parler d'ions :

(1) *Annales de chimie et physique*, 3^e série, 18, page 244, année 1846.



Si on fait arriver dans une solution ferreuse une solution de permanganate de potassium de concentration connue, elle se décolore tant qu'elle se trouve en présence d'ions ferreux. Lorsque tous les sels ferreux sont oxydés, une goutte de permanganate en excès provoque une coloration rose de la solution ce qui indique la fin de la réaction.

Inconvénients — Il faut opérer assez vite pour que l'oxygène de l'air n'influe pas sensiblement sur les liqueurs en présence. En outre, il est nécessaire de déterminer le volume de $\text{Mn O}^4 \text{ K}$ utile pour colorer la solution.

Kolthoff et Nelsmit ont examiné ce procédé et ont trouvé qu'il était toujours inexact en milieu acide chlorhydrique (1).

Dans le cas de l'eau les corps gênants sont surtout l'hydrogène sulfuré, les matières organiques et les azotites.

Pour éviter une partie de ces inconvénients, voici la technique que préconise Dienert (2) :

Réactifs à préparer :

1° Solution d'alun de fer à 8 gr. 606 d'alun de fer par litre;

2° Solution de permanganate de potassium $\frac{\text{N}}{800}$ (0,395 ‰).

On évapore à sec, suivant le cas, un ou plusieurs litres d'eau à analyser, acidifiée à raison de 1 cm³ d'acide sulfurique par litre.

(1) Voir : *Dosage du fer à l'état de sel ferreux par le permanganate*. Kolthoff et Nelsmit, Pharmaceutische Weekblad, 1924, page 1082 — *Annales de chimie analytique*, page 17, année 1925.

(2) *Eaux douces et eaux minérales Dienert*, page 87, édition 1912. Librairie polytechnique. Béranger, éditeur, 15, rue des Saints-Pères, Paris.

On rassemble le résidu dans le fonds de la capsule, on le mélange avec 5 gr. de bisulfite de soude. On chauffe jusqu'à fusion, la combustion des matières organiques est instantanée et il se forme du sulfate ferrique facilement soluble dans l'eau.

On reprend par l'eau distillée et, s'il y a du manganèse, on précipite, par l'ammoniaque, le fer que l'on sépare et redissout ensuite avec 10 cm³ d'acide sulfurique.

S'il n'y a pas de manganèse, on ajoute immédiatement les 10 cm³ d'acide sulfurique, et on redissout le fer en chauffant au bain de sable.

Pour que tout le fer passe à l'état de sel ferreux, il faut éviter l'action de l'air qui transforme les sels ferreux en sels ferriques (1).

Pour cela on introduit dans le matras une certaine quantité de zinc et on y projette 0 gr. 50 environ de bicarbonate de soude pur pour remplacer l'air du récipient par CO². On ferme le matras en adaptant le dispositif de Bunsen on dit encore tube à soupape de Kbcœnig. Pour fabriquer cette soupape on prend un bout de tube de caoutchouc de 4 à 5 cm. puis on introduit une lame de canif bien effilée dans le tube après l'avoir préalablement plongé dans l'eau pour le bien mouiller. On fend alors le caoutchouc d'une coupure longitudinale très nette en son milieu en prenant comme point d'appui une planchette de bois, les deux extrémités du tube en caoutchouc restent intactes

Ce tube est obturé à une de ses extrémités par un fragment de tube en verre plein ; l'autre extrémité porte un

(1) Denigès, *Précis de chimie analytique*, Librairie Maloine, 5^e édition, page 500.

tube ouvert qui s'engage dans le bouchon destiné à fermer le matras.

La partie médiane du caoutchouc forme deux lèvres qui jouent le rôle de soupape. La pression intérieure seule peut les faire écarter et l'air extérieur ne peut pénétrer dans le matras.

Ce dernier est chauffé au bain de sable de manière à atteindre l'ébullition du liquide et activer la dissolution du fer.

La soupape lorsqu'elle est bien construite permet le dégagement de l'hydrogène et de la vapeur d'eau, mais ne laisse pas rentrer l'air extérieur.

On peut également faire barboter pendant la durée de la dissolution un courant de CO^2 dans le matras.

Quand le fer est complètement dissout, on fait refroidir vers 15° puis on dose ensuite par le permanganate, après avoir dilué à 200 cm^3 avec de l'eau bouillie, refroidie à l'abri de l'air.

Soit N le nombre de centimètres cubes nécessaires.

D'autre part, dans un ballon semblable, on introduit 5 cm^3 d'alun de fer, 10 cm^3 d'acide sulfurique et la même quantité de zinc, on opère comme précédemment.

Soit n le volume du permanganate employé.

Enfin dans un troisième ballon, on met 10 cm^3 de SO^4H^2 , la même quantité de zinc et on ajoute 200 cm^3 d'eau bouillie.

Quand tout le zinc est dissout, on verse $n' \text{ cm}^3$ de permanganate jusqu'à coloration rosée de la solution.

$\frac{N - n'}{n - n'} \times 5$ représente, en milligrammes, la quantité de fer contenu dans le volume d'eau évaporée.

Malgré toutes les précautions prises, cette méthode

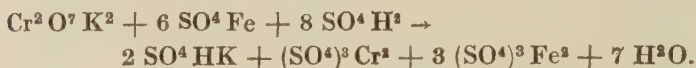
n'est pas assez sensible pour doser de très petites quantités de fer.

Procédé Penny au bichromate de potassium.

Principe. — On traite une solution chlorhydrique ou sulfurique ferreuse par une solution de bichromate alcalin.

Il se produit immédiatement à froid la réaction suivante:

$$\text{Cr}^2\text{O}^{7-} + 6\text{Fe}^{++} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{+++} + 6\text{Fe}^{+++} + 7\text{H}^2\text{O}$$
 ou encore :



Il y a formation de sesquioxyde de chrome qui donne une coloration vert-émeraude.

On reconnaît la fin de la réaction à la touche. On traite une goutte de la solution par une solution de ferrocyanure de potassium fraîchement préparée et on observe la coloration bleue. Aussitôt qu'elle ne se produit plus les sels ferreux ont disparu de la solution.

Modification Knop (1).

Comme indicateur il prend la diphenylamine en solution sulfurique.

Lorsque la réduction est terminée il y a apparition d'une teinte bleu-violet qui couvre la teinte verte.

Remarque. — Dans les analyses fondées sur la méthode de Penny il faut effectuer au moins deux titrages, à cause des prélèvements le premier n'est qu'approximatif. Dans le deuxième titrage on peut ajouter d'un seul coup presque toute la quantité de bichromate nécessaire, 2 ou 3 gouttes

(1) Knop. — Annales de chimie analytique, Année 1924, p. 280, d'après Zeits, f. analyt. chim., année 1924, page 97.

de solution suffisent pour la touche au ferrocyanure de potassium, cette quantité de solution est sans influence sur le résultat.

La méthode au bichromate est un peu moins exacte que celle au permanganate, mais elle présente l'avantage d'être applicable au dosage de sels ferreux en solution chlorhydrique même lorsque la solution est trouble par suite de sels insolubles en suspension. Dans le titrage du fer par le permanganate, le terme de la réaction n'est pas très net si la solution est trouble. En outre la solution normale de bichromate de potassium se prépare très simplement en pesant la quantité voulue du sel pur et sec et en la dissolvant pour obtenir un litre de solution. Un contrôle du titre n'est pas nécessaire.

Toutefois, cette méthode étant moins sensible que celle au permanganate, nous ne chercherons pas à l'appliquer pour le dosage du fer dans l'eau.

Procédé molybdo-manganique (1).

C'est le procédé employé par Fontes et Thivolle pour doser le fer dans une très petite quantité de sang. On se trouve en présence de très peu de fer.

Après avoir recueilli puis précipité le sang mis en suspension dans l'eau par une solution saturée d'acide picrique, on élimine les chlorures par lavage.

Le précipité, recueilli sur un filtre, est desséché à l'étuve.

Le précipité est calciné ensuite au moyen du microfour

(1) Fontes et Thivolle. — Microdosage molybdo-manganique du fer dans 1 centimètre cube de sang — Journal pharm. et chimie, page 123 — année 1923, 2^e partie, d'après compte-rendu de la Société de biologie, année 1923, page 752.

à moufle de Pregl. Ce four est simplement constitué par un tube de verre peu fusible, horizontal, dont une extrémité est libre et reçoit la nacelle. L'autre extrémité reçoit un tube de verre coudé à angle droit inclinable à volonté et dont le chauffage permet de faire circuler dans l'ensemble de l'appareil un courant d'air chaud et lent; le tout est porté par un support en aluminium.

L'incinération activée par les premières particules de $\text{Fe}^2 \text{O}^3$ formées est très rapide et l'oxyde obtenu est très divisé.

On réduit cet oxyde par un courant d'hydrogène lent (2-3 bulles par seconde) purifié par passage dans 3 barboteurs: un à la lessive de soude, un à sous-acétate de plomb, un à sublimé et séché par passage sur un tube en U à chlorure de calcium. Au cours de la réduction la température de la nacelle ne devra pas dépasser celle du rouge sombre.

On devra arrêter le chauffage dès que le fer commence à s'agglomérer; laisser refroidir la nacelle dans le courant d'hydrogène.

Dissoudre le fer très divisé non pyrophorique ainsi obtenu dans 5-10 cm^3 de réactif molybdique phosphorique de formule suivante:

Molybdate d'ammoniaque.....	40 gr.
Soude pur à l'alcool.....	10 gr.
Eau pure environ.....	100 cm^3 .

Faire bouillir jusqu'à départ d'ammoniaque, ajouter:

Acide phosphorique off. 40° Bd = 1,35	250 cm^3
Carbonate de cuivre.....	0 gr. 50

Faire bouillir un quart d'heure, compléter à 1.000 cm^3 .

Le peu de cuivre que renferme ce réactif est absolument indispensable pour catalyser la réaction de dissolution.

La couleur bleue des sous-oxydes de molybdène se développe pendant que le fer passe à l'état de $\text{Fe}^2 \text{O}^3$.

La quantité des sous-oxydes de molybdène formés est proportionnelle à la quantité de fer contenue dans la solution. On réduit ce bleu au moyen de permanganate de potassium à 0,08 pour 1.000, en s'arrêtant à la décoloration du liquide sans pousser jusqu'au rose dû à un excès de permanganate.

Le titre exact du permanganate sera déterminé au moyen d'une solution de sel de Mohr (sulfate ferreux ammoniacal cristallisé) que le commerce livre dans un grand état de pureté et relativement peu altérable; ce sel contient exactement le septième de son poids de fer pur.

Cette solution aura la formule suivante :

Sel de Mohr pur.....	1 gr. 40
$\text{PO}^4 \text{H}^3$ concentré.....	1 cm^3
$\text{H}^2 \text{O Q. S.}$ pour.....	1.000 cm^3

10 cm^3 de cette solution (correspondant à un déplacement de 0, cm^3 2 d'oxygène) sont versés dans 5 cm^3 de réactif molybdique phosphorique et le bleu apparu est dosé au permanganate à titrer. Soit T le nombre de centimètres cubes employés.

L'équation globale de la réaction :



montrant qu'à 112 mmgr. de fer correspondent 33,400 cm^3 d'oxygène, 0 cm^3 20 (ou T cm^3 de permanganate) correspondent à

$$\frac{112 \times 0,2}{33,400} = 0,662 \text{ mmgr. de fer.}$$

1 cm^3 de ce permanganate correspond à $\frac{0,662}{T}$ mmgr. de fer.

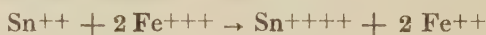
En multipliant le nombre de centimètres cubes de permanganate nécessaire à la réduction par $\frac{0,662}{T}$, on a la quantité de fer dans le volume primitif.

La durée du dosage est d'environ 30 minutes, l'erreur moyenne est de 2 à 3 pour 100. Ce procédé permet de faire le dosage de très petites quantités de fer, mais il est d'une conduite assez délicate et réclame un assez grand nombre d'appareils. Il est donc d'un emploi peu pratique pour le dosage du fer dans une eau.

*Procédé Reinhardt au chlorure stanneux (1) — modifié
par Zones et Zeffery (2).*

Principe : Réduction facile à chaud du chlorure ferrique par le chlorure stanneux.

Suivant la réaction suivante :



ou bien :



La coloration jaune des sels ferriques en solution chlorhydrique disparaît au fur et à mesure que le sel ferrique disparaît.

La fin de la réaction manque de netteté.

On traite par un excès de chlorure stanneux que l'on élimine par addition de chlorure mercurique. Il y a formation de chlorure mercurieux blanc insoluble, l'étain passe à l'état d'ion stannique.

Après une action de quelques minutes du chlorure stanneux, on traite la solution par un peu de sulfate de manga-

(1) Reinhardt: Chim. Zeitg 13, 323, année 1889.

(2) Zones et Zeffery — Chim. News 100, 164, année 1909.

nèse et on peut immédiatement effectuer le titrage au permanganate.

Modification Fresenius

On peut encore déterminer l'excès de chlorure stanneux en ajoutant à la liqueur refroidie un ou deux cm³ d'empois d'amidon.

On ajoute l'iode jusqu'à coloration bleue :



Ce procédé de dosage est surtout employé pour l'analyse des minerais dont l'attaque doit être effectuée à l'aide d'une forte proportion d'acide chlorhydrique. L'action de l'acide étant gênante pour le dosage par le permanganate. Ce procédé est moins sensible que celui de Marguerite et, comme nous n'aurons jamais l'inconvénient d'un grand excès d'acide, nous abandonnerons ce procédé.

Dosage par le chlorure titaneux. — Ce procédé est dû à Knecht et Hibert et modifié par Brandt (1). Il consiste à traiter une solution acide d'eau ferrique par du chlorure titaneux. Il se produit aussitôt à froid une réduction à l'état d'ion ferreux.



ou



Préparation de la solution de chlorure titaneux. — On traite une solution concentrée de chlorure titaneux par son volume d'acide chlorhydrique concentré; on fait bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré qui pourrait s'y trouver, puis on dilue à 10 fois son volume avec de l'eau bouillie.

(1) Brandt — Chim. Zeitg 1924 — pages 255 et 270. Annales de chimie analytique — Année 1924, page 281.

Pour que la solution ne s'oxyde pas, on la conserve dans une atmosphère d'hydrogène ou de gaz carbonique ; dans ce but on fait usage d'un flacon qui communique d'une part avec un appareil à gaz carbonique et d'autre part avec la burette.

Titration de la solution de chlorure titanique. — On verse 50 centimètres cubes d'une solution de chlorure ferrique dans un bécher et on fait couler la solution de chlorure titanique en ayant soin d'agiter constamment et en faisant passer un courant de gaz carbonique. Lorsque la solution est presque décolorée, on ajoute une goutte de solution de sulfocyanure de potassium et on titre de nouveau jusqu'à ce que la couleur rouge disparaisse.

Pour effectuer le dosage du fer, on opère exactement comme dans le cas du titrage de la solution.

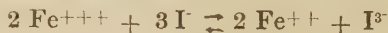
Ce procédé est très général, mais il présente l'inconvénient d'exiger, pour obtenir un résultat précis, d'opérer à l'abri de l'air.

Dosage par les sels uraniques

Le principe est le même que le précédent : on fait passer les sels ferriques à l'état de sels ferreux, — la fin de la réaction est indiquée par le sulfocyanure de potassium.

Procédé à l'iode

La méthode indiquée pour la première fois par Mohr est basée sur la réaction suivante



ou



Comme cette réaction est réversible il faut, pour qu'elle

se passe quantitativement de gauche à droite avoir toujours un grand excès d'iodure de potassium.

Mode opératoire.— On met une solution chlorhydrique de sel ferrique pesée dans un flacon de 300 cm³ environ bouché à l'émeri, on neutralise la majeure partie de l'acide par de la soude et on chasse l'air par un courant de gaz carbonique.

Ensuite on ajoute environ 5 gr. d'iodure de potassium, on bouche le flacon, on agite et on abandonne dans un peu d'eau glacée pendant vingt minutes. Puis on titre l'iode libérée par une solution décimorale d'hyposulfite de sodium. Aussitôt que la couleur bleue due à un peu d'empois d'amidon ajouté a disparu, on fait passer encore du gaz carbonique, on débouche et on observe si après quelques minutes la coloration bleue réapparaît. Si une telle coloration se produit, on décolore par une nouvelle addition de solution d'hyposulfite, on ferme le flacon et on observe de nouveau si la coloration bleue réapparaît.

Quand cela se produit c'est que la solution ne contient pas assez d'iodure de potassium. On répète le dosage en employant 1 ou 2 gr. de plus de ce sel. Lorsqu'il y a suffisamment d'iodure de potassium et seulement très peu d'acide chlorhydrique, la réaction est terminée à la température ordinaire au bout de vingt minutes.

Méthode Kolthoff (1).

Le titrage iodométrique doit être fait en milieu gaz carbonique. Pour éviter cet inconvénient, Kolthoff conseille la méthode suivante :

(1) Kolthoff — Pharm. Weekbald, Année 1919, page 1365 — (Annal. chimie analytique, 1920, page 181).

20 cm³ de solution ferreuse $\frac{N}{10}$ sont mélangés dans une fiole conique avec bouchon en verre, après acidification par l'acide chlorhydrique pour empêcher l'oxydation, avec 25 cm³ de solution de bromate de potassium $\frac{N}{10}$ et 10 centimètres cubes d'acide phosphorique en solution à 25%, plus 5 centimètres cubes d'iodure de potassium à 10%, plus 2 gouttes de molybdate.

Après cinq minutes de repos, on titre avec une solution d'hyposulfite de sodium $\frac{N}{10}$ l'iode mis en liberté.

L'addition d'acide phosphorique a pour but de produire une combinaison complexe avec l'ion ferreux formé et de s'opposer à la réduction par l'iodure de potassium.

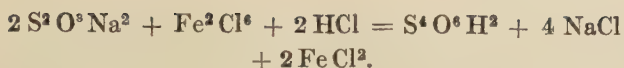
Le molybdate favorise la réaction entre le bromate et l'iodure.

Nous sommes obligés d'opérer à l'abri de l'air dans la méthode à l'iode; celle de Kolthoff ne présente pas cet inconvénient, mais elle est bien plus complexe.

Méthode à l'hyposulfite

Au lieu d'employer l'hyposulfite pour doser l'iode mis en liberté, on utilise directement ce corps pour transformer les sels ferriques en sels ferreux, ce qui diminue le nombre des manipulations et les causes d'erreurs.

C'est Schérer qui le premier a proposé ce dosage direct en ajoutant à la solution de chlorure ferrique de l'hyposulfite jusqu'à ce que la coloration violette-rouge due à l'action de l'hyposulfite sur le chlorure ferrique ne se produise plus. Il y a formation de chlorure ferreux et de tétrathionate de soude suivant la réaction :



L'hyposulfite convient très bien, en l'ajoutant en excès, et en dosant cet excès par l'iode en présence de l'amidon.

Procédé d'Oudemans

Il consiste à employer le sulfate de cuivre comme catalyseur et le sulfocyanure de potassium comme indicateur.

Les solutions ferriques doivent être diluées et ne contenir que de 0,1 à 0,2 gramme de fer pour 100 centimètres cubes; la solution ne doit pas contenir beaucoup d'acide libre.

Pour 100 centimètres cubes de solution à doser, on ajoute : 3 centimètres cubes de solution de sulfate de cuivre à 1 %, 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et 1 centimètre cube de solution 1 % de sulfocyanure de potassium.

Il est avantageux de chauffer un peu le mélange et de verser l'hyposulfite à l'aide d'une burette tout d'abord assez rapidement. La coloration rouge produite par le sulfocyanure diminue graduellement; ce point atteint, on ne verse plus l'hyposulfite que par petites quantités en agitant constamment le liquide jusqu'à ce qu'il soit incolore comme l'eau pure.

Si l'on conserve quelques doutes sur la fin de l'opération, on ajoute un petit excès d'hyposulfite et on en détermine la quantité par l'iode $\frac{N}{10}$ et l'amidon.

Procédé Malvezin (1).

La décoloration du sulfocyanure n'est pas instantanée.

(1) Annales des falsifications — année 1921, page 93.

La couleur passe au rose, puis devient de plus en plus faible et finit par disparaître.

Dans ce procédé, au lieu de se servir du sulfocyanure comme indicateur, on emploie le salicylate de soude qui donne avec les sels ferriques une coloration violette.

Le virage se fait plus rapidement, la réaction est plus sensible.

Le procédé de dosage est élégant, nous le retiendrons tout particulièrement pour l'étudier au cours de notre travail et essayerons de l'appliquer au dosage particulier du fer dans l'eau.

Nous ne chercherons pas à utiliser les autres procédés volumétriques qui ne donnent pas des résultats intéressants ou qui ont déjà été employés comme le procédé Marguerite.

4^o — *Méthodes colorimétriques (1).*

Certaines substances donnent, soit avec les sels ferriques, soit avec les sels ferreux, une teinte plus ou moins intense, suivant la quantité de fer contenue dans la solution.

C'est sur cette différence d'intensité que sont basées les méthodes colorimétriques de dosage du fer.

Il existe plusieurs façons d'opérer un dosage colorimétrique :

1^o — L'un d'eux consiste à faire une série de tubes étalons contenant des doses décroissantes de fer pour la même quantité de réactif. On obtient ainsi une gamme décroissante colorimétrique.

Dans un tube, semblable aux précédents, on met la solution à étudier et la même proportion de réactif que dans les tubes étalons. On obtient ainsi une certaine teinte. La

(1) Voir Denigès — Chimie analytique, page 368, V^e Edition.

solution étudiée contiendra la même quantité de fer que la solution étalon de même teinte.

C'est ce procédé qui, comme nous le verrons plus loin, est employé par Dienert pour son dosage colorimétrique.

2^o — On peut aussi ajouter une solution de fer titrée à la solution à titrer jusqu'à ce que la teinte obtenue corresponde à la teinte du tube étalon.

La solution à titrer contiendra autant de fer que la solution étalon moins la quantité connue que nous avons ajoutée pour obtenir l'égalité de teinte.

Ce procédé est plus rapide, car il évite la préparation d'une série de tubes étalons, mais il oblige à augmenter le volume du liquide à examiner pour la même quantité de réactif. Il est inapplicable si la teinte que l'on obtient ne se forme pas instantanément.

Il faut, comme pour le procédé précédent, se servir de tubes parfaitement incolores et bien calibrés. Il existe des tubes spéciaux comme les tubes Grandval et Lajoux.

3^o — Pour le dosage colorimétrique, on peut se servir d'appareils spéciaux : les colorimètres.

L'appareil est constitué par deux cuves contiguës : dans l'une on verse une solution type et dans l'autre la solution à étudier. Deux faisceaux lumineux, réfléchis par un miroir placé au-dessous des cuves, traversent séparément les deux solutions avant d'arriver à l'œil. On fait varier l'épaisseur de couche de l'un des liquides, jusqu'à ce que les faisceaux lumineux présentent la même teinte de part et d'autre.

Si on admet que, pour la même solution, l'intensité de la teinte est proportionnelle à l'épaisseur du liquide traversé et à la concentration de la solution, il en résulte que pour obtenir l'égalité de teinte avec deux solutions de concentrations différentes, il faudra examiner les solutions sous

des épaisseurs inversement proportionnelles à leur concentration.

$$\text{On aura : } \frac{e}{e'} = \frac{C'}{C}$$

Connaissant les deux épaisseurs traversées par les rayons lumineux et la concentration C d'une des deux solutions, nous pourrions connaître la concentration C' de l'autre solution.

Dans bien des cas l'intensité de la teinte obtenue n'est pas proportionnelle à la concentration de la solution : on est obligé de tracer une courbe permettant, pour une solution de concentration donnée, examinée sous une épaisseur donnée, de connaître la concentration d'une solution qui doit être examinée sous une épaisseur e' pour obtenir l'égalité de teinte.

C'est ce qui se passe dans le dosage colorimétrique des alcools supérieurs, des aldéhydes, etc... (1)

Nous verrons plus tard que la teinte donnée par le salicylate de soude avec les sels ferriques en solution chlorhydrique n'est pas rigoureusement proportionnelle à la concentration en fer de la solution.

Le procédé au colorimètre est le plus rapide qu'on puisse employer dans tous les cas, sauf dans celui où les solutions sont volatiles, car il y a concentration rapide du corps dissout.

Nous allons étudier les différentes méthodes colorimétriques connues pour le dosage du fer dans l'eau, puis les autres réactifs très sensibles du fer, et voir s'ils peuvent servir de base à un dosage colorimétrique.

(1) Voir Denigès — Chimie analytique, pages 887 et 890.

Méthode au ferrocyanure de potassium.

La méthode au ferrocyanure de potassium est l'une des plus anciennes. Elle utilise la coloration bleue que donne ce sel avec une solution ferrique. Cette méthode ne donne plus de résultats satisfaisants avec moins de 10 mmgr par litre ce qui correspond à une sensibilité au cent millième.

Avec 50 mmgr. par litre la coloration devient trop intense.

Critique de Walker (1).

Walker examine l'action gênante que produit l'acide nitreux entraîné par l'acide nitrique qui a dissout le sel ferrique.

L'acide nitreux donne avec le ferrocyanure de potassium une coloration vert-jaunâtre qui modifie la teinte due au sel ferrique. Pour remédier à cet inconvénient, Walker propose d'effectuer les dosages du fer de deux façons différentes.

a) Débarrasser de l'acide azoteux la solution étendue et la solution témoin par ébullition ; la coloration bleue sera due uniquement au fer ;

b) Laisser se développer en même temps la couleur vert-jaunâtre et la couleur bleu de Prusse dans les deux solutions et ajouter de l'eau oxygénée qui réduit l'acide nitreux.

Le procédé a) est plus exact.

Cette méthode ne peut être utilisée en présence d'une quantité appréciable de cuivre, d'acide oxalique, fluorhydrique ou de sels de ces acides qui, eux-mêmes, donnent une coloration ou empêchent l'apparition de la teinte.

(1) Walker — The analyst, 50, juin 1925 — page 279 — Ann. chimie analytique, page 304, année 1925.

Procédé Maquenne au ferrocyanure (1).

Maquenne a appliqué ce dosage à de petites quantités de fer.

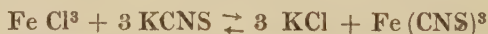
On précipite tout le fer contenu dans la solution par l'acide phosphorique.

Il se forme du phosphate ferrique qu'on dissout dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on étend de 2 cm³ d'eau. On transvase dans un tube, on reprend par quelques gouttes de ferrocyanure de potassium et on compare la teinte de la solution obtenue à la teinte d'une solution type préparée d'avance avec une solution ferrique.

Quand elle est applicable, la méthode au sulfocyanure est préférable, car elle donne des résultats plus exacts. Nous n'insisterons donc pas davantage sur ce mode de dosage au cours de notre travail.

Méthodes au sulfocyanure de potassium (2).

On traite une solution ferrique par le sulfocyanure de potassium, il se produit la réaction suivante qui est reversible :



Il y a formation d'une coloration rouge d'autant plus intense qu'il y a davantage de sels ferriques ou de sulfocyanure.

Le sulfocyanure ferrique s'unit au sulfocyanure de potassium avec formation de sulfocyanure de fer et de potassium complexe :

(1) Maquenne, Bull. Société de Chimie, 1921, 29 — mémoires — tome I — page 585.

(2) Voir Treadwell et Marcel Boll, page 137 — tome 1 — Analyse quantitative, 2^e édition — Editeur Dunod.



analogue au ferrocyanure de potassium $[\text{Fe (CN)}^6] \text{ K}^3$

Ce sel complexe est insoluble dans l'éther et ne produit pas la coloration rouge.

Si l'on n'est pas absolument certain de la liqueur à essayer et si la solution ne contient pas rigoureusement, pour le même volume, les mêmes quantités de réactifs que la solution type, on n'obtient que des résultats incertains, à cause des modifications que subit la coloration du sulfocyanure ferrique suivant les proportions du réactif.

Cette réaction est extrêmement sensible, toutefois elle n'est pas toujours certaine. Si la solution contient beaucoup d'acétate alcalin, la coloration n'apparaît pas.

De même en présence des acides organiques comme l'acide tartrique, la réaction n'a pas lieu. Dans une solution neutre, même en acidulant par l'acide chlorhydrique en présence de chlorure mercurique, la coloration rouge disparaît tout à fait. Le chlorure mercurique réagit sur le sulfocyanure ferrique et forme un sel double de mercure incolore et insoluble.



La quantité de sulfocyanure mise en présence a donc une grande importance.

Il existe deux procédés qui permettent d'opérer sur des quantités de sulfocyanure différentes.

Procédé Mathieu (1)

Mathieu colore 50 cm³ de la solution par 10 cm³ de sulfocyanure à 10‰ et examine ensuite la teinte obtenue.

(1) Mathieu — Bulletin de l'association des chimistes des sucreries — Décembre 1919.

Procédé Dienert pour dosage du fer dans l'eau (1)

Dienert emploie une solution de sulfocyanure à 10% et fait passer le sulfocyanure ferrique dans l'éther.

Ces réactions sont sensibles au 1/10 de mmgr. par litre. Nous les étudierons plus tard en mettant en relief l'importance des proportions de sulfocyanure employées, et nous comparerons les résultats obtenus en colorant la solution ferrique par le salicylate de soude.

Examinons maintenant les autres réactifs donnant des colorations sensibles du fer.

Teinture de différents bolets

Guyot (2) a étudié l'action des teintures de différents bolets bleuissants, comme le *Boletus luridus*, *B. satanas*, *S. scaber*, *B. bovidus*, qui donnent une coloration verte seulement avec les sels de fer.

Pour préparer cette teinture, on coupe le champignon en lames très minces qu'on traite par l'eau ou l'alcool bouillants pour détruire les oxydases, puis on fait macérer dans l'alcool à 30 ou 60°. On filtre au bout de quelque temps. Si à la teinte diluée on ajoute une trace de sel de fer, une coloration verte apparaît immédiatement.

La teinte verte est très stable; elle persiste deux mois quand le champignon a été traité à l'état frais.

Cette coloration se rapproche de celle obtenue avec les sels de fer et les solutions récentes d'hydroquinone.

(1) Dienert — Eaux douces, eaux minérales, page 86.

(2) Guyot — Bull. de la société de pharmacie de Bordeaux, 1923 page 31.

La dinitrosoréscine (1)

Ce réactif, étudié par Nichols et Cooper, donne, en solution aqueuse, un précipité vert, avec les sels de fer. En présence d'acétate de soude, le réactif permet de déceler 0 mmgr. 004 de fer pour 1 cm³ de solution ce qui fait 4 mmgr. par litre. Ce réactif est moins sensible que le sulfocyanure.

La 2-4 nitroréscine (2)

Ce réactif, préconisé par Goldstück, donne dans l'eau bouillante une coloration brune. En ajoutant quelques gouttes de ce liquide à une solution faiblement acide ou alcaline d'un sel ferreux, on a un précipité bleu-verdâtre, tandis que s'il n'y a pas d'ion ferreux, on obtient une coloration *verte*.

Ce réactif est sensible à 2 mmgr. de fer par litre, mais il est gêné par les acides minéraux, les alcalis libres et les sels de cuivre.

La diméthylglyoxine (3) — préconisée par Vaubel.

Les sels ferreux, avec la solution de diméthylglyoxine et l'ammoniaque, donnent une coloration rouge. Les sels ferriques doivent être traités par une trace de sulphydrate d'ammoniaque avant d'ajouter l'ammoniaque, on a alors une coloration rouge.

Cette réaction est différente de celle que donne le nickel.

(1) Nichols et Cooper — Ann. falsifications 1925, page 531, d'après Journ. améric. chimic. soc. mai 1925, page 1268.

(2) Goldstück — Annales falsifications et fraudes — mars 1925, page 177, d'après Chim. Zeit, 49 — Année 1925 page 232.

(3) Vaubel — J. P. et C. N° 7; 1922, 1^{re} partie, page 321, d'après Zeitsch. öffentl. chemi. XXVII, page 163, année 1921, d'après abstracts CXX page 596, 1921.

Action de H^2S sur les sels ferriques (1)

On fait agir l'hydrogène sulfuré sur une solution ferrique traitée par l'acide tartrique puis par de la lessive de soude. On obtient une teinte verte, sensible à 1 mmgr. par litre.

Cette méthode étant très sensible, nous l'étudierons au cours de notre travail.

L'alloxantine (2)

Denigès préconise l'alloxantine en milieu sodique, comme réactif très sensible du fer, même en combinaison complexe, comme avec l'acide tartrique ou citrique.

Le réactif est obtenu en dissolvant l'alloxantine dans une solution de soude normale, en employant les proportions de 1 partie d'alloxantine pour 160 de solution de soude.

On ajoute à la solution ferrique une quantité de réactif égale à la moitié de son volume. Il se développe une coloration bleue intense et très sensible. En opérant par comparaison avec des tubes étalons, on peut se servir de cette teinte pour doser colorimétriquement le fer contenu dans une solution.

Nous reviendrons plus tard sur ce mode de dosage et essaierons de l'appliquer au dosage du fer dans l'eau.

(1) A. Villiers — Tableaux d'analyse qualitative des sels, page 64 V^e édition. Librairie Doin.

(2) Denigès — *Comptes rendus Académie des sciences*, 16 février 1925 — *Ann. falsifications* 1925, page 368.

CHAPITRE II

Examen du procédé Malvezin

Nous venons de voir les différentes méthodes de dosage du fer ; nous en avons retenu quelques-unes pour essayer de les appliquer au dosage du fer dans l'eau.

Parmi les méthodes volumétriques, la méthode de Malvezin a attiré plus spécialement notre attention.

Principe de la méthode

On utilise la réduction des sels ferriques à l'état de sels ferreux par l'hyposulfite de soude.

Cette réaction devrait se passer suivant l'équation:



La réaction est sans doute plus complexe, l'hyposulfite de soude colore les sels ferriques neutres en rouge violacé; cette coloration disparaît rapidement et la solution contient alors des sels ferreux et du tétrathionate de soude.

La composition du corps rouge violet qui se forme au début n'est pas connue, peut-être se forme-t-il de l'hyposulfite ferrique.

Malvezin opère en milieu légèrement acide en présence de cuivre qui agit comme catalyseur et active la réaction.

L'indicateur employé est le salicylate de soude qui donne avec les sels ferriques une coloration violette.

Lorsque tous les sels ferriques sont transformés en sels ferreux, la coloration violette disparaît.

Liqueurs nécessaires pour le dosage

Solution A. — Solution titrée de fer à 0 gr. 5 de fer par litre.

Pour la préparer, on met, dans un ballon d'un litre, 0 gr. 5 de fil de clavecin avec 20 cm³ d'acide chlorhydrique et 100 cm³ d'eau distillée.

On chauffe pour faire dissoudre le fer; puis, on porte à l'ébullition, pendant 15 minutes, pour chasser tout l'hydrogène.

On peroxyde à froid les sels de fer en ajoutant à la solution 20 cm³ d'eau oxygénée; on laisse en contact pendant 15 minutes, puis, on porte à l'ébullition pour détruire l'eau oxygénée en excès. Après refroidissement on complète à 1000 cm³.

On obtient une solution contenant pour 1.000 cm³, 0 gr. 50 de fer au maximum et 20 cm³ d'acide chlorhydrique dont une partie est transformée en chlorure ferrique. Nous avons ainsi une solution de perchlorure de fer légèrement acidulée, de bonne conservation.

Cette solution nous servira de solution type pour les dosages que nous voudrons entreprendre avec le fer au maximum.

Solution B.

Nous l'obtenons en dissolvant 5 gr. d'hyposulfite dans un litre d'eau.

Solution C.

C'est une solution de sulfate de cuivre à 10 gr. de SO⁴Cu dans 1.000 cm³ d'eau distillée.

Solution D.

La solution s'obtient en dissolvant 20 gr. de salicylate de soude dans 1.000 cm³ d'eau.

Marche de l'opération.

On titre la solution d'hyposulfite. Pour cela, on détermine la quantité de sel ferrique réduit, sous certaines conditions, par 1 cm³ d'hyposulfite.

On introduit dans une fiole conique :

20 cm³ de solution A, avec 5 cm³ de solution C et 1 cm³ de solution D ; on complète à 50 cm³ avec de l'eau distillée.

Nous appellerons cette solution la *solution E*.

On porte à l'ébullition, la coloration est nettement violacée. On ajoute de l'hyposulfite jusqu'à disparition de la teinte.

La quantité d'hyposulfite employée est celle qui réduit 20 cm³ de solution ferrique. Il est facile de calculer la quantité de solution ferrique réduite par 1 cm³ de la solution d'hyposulfite.

I. — Recherche de la limite de la sensibilité de la réaction.

Nous allons d'abord diluer la solution E progressivement jusqu'à ce que toute coloration disparaisse pour connaître son maximum de sensibilité, puis comparer les résultats obtenus à ceux que donne une solution de fer de moins en moins riche en sel ferrique, placée dans les mêmes conditions que la solution A. Ainsi nous opérerons comme si nous avions à doser une eau dont nous ignorons la teneur en fer.

Le sulfate de cuivre gênait la coloration, nous comparerons les résultats obtenus à ceux que nous aurions si, placée dans les mêmes conditions, la solution ne contenait pas de traces de cuivre.

La chaleur détermine une légère décoloration, nous indiquerons les résultats obtenus à chaud et à froid.

1° Résultats obtenus en diluant la solution E.

Cette solution est au $1/5000^{\circ}$ de fer.

Diluée au $1/100$, elle donne une coloration très nette à froid et à peine visible à chaud.

En diluant au $1/200$, la coloration est encore sensible à froid, mais elle disparaît à l'ébullition.

Si nous poussons la dilution au $1/400$ ce qui correspond à une solution de fer à $1/2.000.000$, la teinte n'apparaît plus.

Cette coloration est donc sensible au millionième de fer.

*2° Examen d'une solution de fer contenant dans 50 cm³ :
5 cm³ de solution C + 1 cm³ de solution D + 0 cm³ 4
d'acide chlorhydrique.*

On complète la quantité d'acide chlorhydrique à 0 cm³ 4 dans 50 cm³, pour se placer exactement dans les mêmes conditions qu'avec la solution E

Si la solution correspond à une solution A au $1/50$ ou au $1/100$, nous obtenons encore une coloration violette nette après ébullition.

Si la solution correspond à une solution A au $1/200$ c'est-à-dire contient $1/400.000$ de fer la coloration violette disparaît après ébullition et reste visible si on ne chauffe pas.

La coloration est sensible à froid aux $1/500.000$.

A chaud elle disparaît aux $1/400.000$.

3° Examen des solutions précédentes exemptes de cuivre.

La coloration devient de plus en plus pâle à mesure que la quantité de fer diminue. Elle est visible pour une solution A au $1/500$, ce qui correspond à une proportion de fer de $1/1.000.000$.

La réaction de Malvezin est donc sensible au millionième mais la présence de sulfate de cuivre diminue sa sensibilité.

II. — *Influence de la température de la solution pendant le dosage*

Nous allons réduire la solution E par la solution d'hyposulfite à 5‰, à différentes températures. Nous en déduisons les conditions à réaliser pour obtenir un résultat constant.

1° *Dosage pendant l'ébullition.*

Les 50 cm³ de solution E sont réduits par une quantité de solution d'hyposulfite variant entre 8 cm³ 2 et 8 cm³ 5.

Les résultats sont les mêmes quelle que soit la quantité d'eau ajoutée à la solution E.

2° *Dosage après ébullition.*

On retire le vase conique de la flamme dès que l'ébullition commence, puis on titre.

Les résultats trouvés varient entre 8 cm³ 9 et 9 cm³ 2.

Ce sont les mêmes quel que soit le volume d'eau ajoutée à la solution E.

3° *Dosage à froid.*

Si on opère sur la solution E sans dilution, il y a décoloration pour 9 cm³ 4 d'hyposulfite.

Si l'on dilue la solution de façon à avoir un volume total de 150 cm³, il faut 10 cm³ 8 à 11 cm³ 4. d'hyposulfite, pour arriver au terme de la réaction.

La réaction est donc plus lente à froid et sa vitesse est fonction de la dilution.

Nous obtenons d'ailleurs des résultats analogues si nous remplaçons la solution A par sa dilution au 1/10°.

Conclusion :

Il résulte de nos expériences que :

La vitesse de la réaction est fonction :

1° — de la température à laquelle on opère, elle est d'autant plus rapide que celle-ci est plus élevée ;

2° — de la concentration de la solution ferrique, elle est d'autant plus rapide que la concentration est plus grande.

L'influence de la concentration sur la vitesse de la réaction est d'autant moins sensible que la température est plus élevée.

Pour obtenir des résultats comparables, il faut donc opérer dans des conditions identiques, de température et de concentration.

Dorénavant, dans un dosage par l'hyposulfite, nous ferons toujours agir ce corps sur la solution ferrique en maintenant une ébullition légère pendant tout le dosage et en ajoutant l'hyposulfite petit à petit.

Ainsi la température restera constante et, si la réduction n'est pas instantanée, elle pourra se produire sans qu'on ajoute un excès d'hyposulfite.

Nous utilisons, dans ce cas, la même façon d'opérer que pour doser de faibles quantités d'alcool par le procédé Nicloux (1).

La réaction de Malvezin ne donne de bons résultats que sous certaines conditions. Nous nous proposons de chercher maintenant si, en faisant varier les proportions d'aci-

(1) Voir François — Manipulations de chimie analytique, page 46, 2^e édition, Librairie Le François.

de, la nature de l'acide, la quantité de salicylate de soude mis en présence nous obtenons de meilleurs résultats.

Nous étudierons aussi l'influence du catalyseur.

III. — Influence de la nature des acides

Action des acides forts. — Si nous faisons agir le salicylate de soude sur la solution ferrique acidulée par l'un des acides : chlorhydrique, azotique, sulfurique, acétique, nous obtenons des résultats différents suivant la quantité de salicylate ajouté.

1° Si nous ajoutons très peu de salicylate de soude, il apparaît une coloration *violette*.

2° Si, au contraire, nous ajoutons une forte proportion de salicylate de soude, la coloration est rouge.

L'hyposulfite ne réduit que si la teinte est violette.

Si, par exemple, nous opérons le mélange suivant :

10 cm³ de solution A au 1/10,

2,5 de solution C,

10 de solution D,

Eau distillée Q. S. pour 25 cm³

nous obtenons une coloration rouge qui ne disparaît pas sous l'influence de l'hyposulfite.

Au contraire, si dans la solution précédente, nous mettons 0 cm³ 5 de solution D au lieu de 10 cm³, la réduction se produit facilement.

Action des acides faibles. — Si avec l'un des acides tartrique, citrique ou borique, nous acidifions une solution de sel ferrique, neutralisée préalablement par la soude, nous n'obtenons jamais de coloration violette avec le salicylate de soude.

Mais, si à cette solution, légèrement additionnée d'acide chlorhydrique, nous ajoutons du salicylate de soude,

nous obtenons une coloration violette. Cette teinte disparaît sous l'influence d'un excès d'acide tartrique.

Les résultats obtenus dépendent donc de la nature de l'acide employé; et nous allons passer maintenant à l'examen détaillé de l'influence de chaque acide.

A. — Action de l'acide chlorhydrique

Nous nous servirons toujours d'une solution d'hyposulfite à 0,5 ‰ qu'on fera agir sur une solution contenant :

10 cm³ de solution ferrique,

2,5 de solution C,

0,5 de solution D,

Eau distillée Q. S. pour 50 cm³.

La réduction se fera, comme nous l'avons déjà dit, en maintenant une légère ébullition pendant toute la durée du dosage et en ajoutant lentement de l'hyposulfite.

1° *Influence du volume de la solution à doser*

Nous avons vu que les résultats dépendaient de la température et de la concentration de la solution.

Proposons-nous maintenant de chercher s'ils dépendent du volume du liquide employé.

Réduisons par l'hyposulfite deux solutions différentes dont l'une contient :

10 cm³ de solution A,

2,5 de solution C,

0,5 de solution D.

Eau distillée Q. S. pour 25 cm³

Sa réduction est totale avec 45 cm³ de solution d'hyposulfite.

L'autre solution, représentant le dixième de la première, renferme :

1 cm³ de solution A,
0,25 de solution C,
0,05 de solution D,
Eau distillée Q. S. pour 2 cm³ 5.

Elle est réduite par 4 cm³ 5 à 4 cm³ 6 de solution d'hyposulfite.

Ceci prouve bien que le volume de la solution est sans importance.

2° Importance de la quantité d'acide chlorhydrique pendant la réaction

Il ne faut pas oublier que, pour un centimètre cube, la solution A contient 0 cm³ 02 d'acide chlorhydrique ; la solution A au 1/10 en contient 0,002 et la solution A au 1/50, 0 cm³ 0004.

Il faudra en tenir compte pour préparer les solutions.

a) Action de quantités variables d'acide sur la même quantité de fer

On prend la solution ferrique A au 1/10.

1° Opérons la réduction sans changer l'acidité de la solution.

Il faudra de 4 cm³ 7 à 4 cm³ 8 de la solution d'hyposulfite pour réduire la solution contenant :

10 cm³ de la solution A au 1/10,
2,5 de la solution C,
0,5 de la solution D,
Eau distillée Q. S. pour 25 cm³.

2° Nous mettons la même quantité d'acide que si nous voulions opérer sur la solution A.

On ajoute donc 0 cm³ 18 d'acide chlorhydrique, ce qui nous donne :

10 cm³ de solution A au 1/10,
2,5 de solution C,
0,5 de solution D,
0,18 d'acide chlorhydrique,
Eau distillée Q. S. pour 25 cm³.

La coloration violette est moins intense et la réduction est totale pour 3 cm³ 8 d'hyposulfite.

3° Si nous ajoutons une quantité moyenne d'acide, le résultat sera également moyen.

Par exemple, avec 0 cm³ 08 d'acide chlorhydrique, la réduction est totale pour 4 cm³ 4 ou 4 cm³ 5.

4° Si nous augmentons les quantités d'acide, la teinte obtenue est de plus en plus claire, et la réduction plus rapide.

Si on ajoute 0 cm³ 23 d'acide chlorhydrique, la réduction est totale pour 3 cm³ 5 d'hyposulfite.

Si on ajoute 0 cm³ 28 d'acide chlorhydrique, la teinte obtenue est difficile à percevoir, la réduction est totale pour 3 cm³ d'hyposulfite.

Nous en concluons que, pour une même quantité de fer, l'augmentation de l'acidité en acide chlorhydrique :

- 1° Diminue l'intensité de la teinte ;
- 2° Accélère la réduction ou, tout au moins, entraîne la décoloration pour une quantité moindre d'hyposulfite.

b) *Action d'une même quantité d'acide sur des quantités de fer variables*

C'est le cas général lorsque nous voulons doser une solution de fer de titre inconnu.

Nous allons opérer sur des solutions de plus en plus pauvres en fer, tout en maintenant la même acidité.

Réduisons la solution contenant :

10 cm³ de solution A,

2,5 de solution C,

0,5 de solution D,

Eau distillée Q. S. pour 25 cm³.

Il faut 45 cm³ d'hyposulfite pour obtenir la réduction.

Avec dix fois moins de solution, soit 1 cm³ de solution A, la réduction est totale pour 4 cm³ 5 d'hyposulfite.

2° Opérons sur une solution dix fois plus diluée. Nous prenons :

10 cm³ de solution A au 1/10, que nous traitons par l'hyposulfite, après avoir fait la solution suivante :

10 cm³ de solution A au 1/10,

2,5 de solution C,

0,5 de solution D,

0,18 d'acide chlorhydrique,

Eau distillée Q. S. pour 25 cm³.

La coloration disparaît totalement pour 3 cm³ 8 d'hyposulfite; tandis qu'il a fallu 4 cm³ 5 pour réduire la même quantité de fer dans la première solution.

3° Opérons sur une solution encore plus étendue.

Diluons cinq fois la solution précédente.

Nous aurons 50 cm³ de solution au 1/50. Pour la réduire dans les mêmes conditions que les deux solutions déjà employées, nous faisons une solution contenant :

50 cm³ de solution A au 1/50,

12,5 de solution C,

2,5 de solution D,

1,5 d'acide chlorhydrique,

Eau distillée Q. S. pour 125 cm³.

Nous ajoutons 1 cm³ d'acide chlorhydrique afin que la quantité d'acide soit la même que dans 50 cm³ de solution A.

La disparition de la teinte est totale pour 2 cm^3 8 à 3 cm^3 de solution d'hyposulfite.

Ainsi la quantité d'hyposulfite qui réduit une solution quelconque de sel ferrique, acidulée, dans les mêmes proportions que la solution type, ne nous renseignera sur la teneur en fer que si le titre de cette solution ferrique est voisin de celui de la solution étalon.

Dans le cas contraire, le résultat est entaché d'une erreur d'autant plus grande que le titre de la solution essayée est plus éloigné de la solution type.

c) Résultats obtenus en faisant varier la concentration de l'acide par rapport à la solution de fer.

Nous avons toujours, dans la solution précédente, ramené la quantité d'acide à être de 0 cm^3 20 pour 10 cm^3 de solution ferrique. Cherchons, si nous obtiendrons de meilleurs résultats, avec une concentration différente.

Prenons 50 cm^3 de solution A diluée au 1/50, traitons-la par la même quantité de sulfate de cuivre et de salicylate. Nous obtenons la solution contenant :

50 cm^3 de solution A au 1/50,

12,5 de solution C,

2,5 de solution D,

Eau distillée Q. S. pour 125 cm^3 .

La solution vire au rouge, l'acidité est trop faible, la réaction se fait mal.

Opérons sur la solution précédente acidulée par 0 cm^3 5 d'acide chlorhydrique. La coloration est violette et la réduction est totale avec 4 cm^3 4 d'hyposulfite.

Les résultats sont donc faussés par la quantité d'acide.

d) Action sur une solution neutre de fer.

Pour nous placer exactement dans le cas d'une solution

quelconque contenant du fer à l'état ferrique, opérons sur une solution de perchlorure de fer neutralisée, puis légèrement acidifiée pour empêcher la précipitation de l'hydrate ferrique.

1° Réduisons la solution contenant :

10 cm³ de solution A au 1/10 neutre,

2,5 de solution C,

0,5 de solution D,

0,02 d'acide chlorhydrique,

Eau distillée Q. S. pour 25 cm³.

La couleur apparaît lentement à froid, environ après 10 minutes de contact, beaucoup plus rapidement à chaud.

La solution est réduite par 4 cm³ 6 d'hyposulfite.

2° Faisons la même expérience avec 0 cm³ 10 d'acide chlorhydrique.

Cette fois-ci encore la teinte apparaît lentement à froid.

La réduction est totale pour 4 cm³ 3.

3° Avec 0 cm³ 20 d'acide chlorhydrique, la teinte apparaît dans les mêmes conditions.

La réduction est totale pour 3 cm³ 7 d'hyposulfite.

Opérons sur une solution plus concentrée en fer. Mettons :

10 cm³ de solution A au 1/2 neutre,

2,5 de solution C,

0,5 de solution D,

0,2 d'acide chlorhydrique,

Eau distillée Q. S. pour 25 cm³.

La teinte violette apparaît lentement à froid, beaucoup plus rapidement à chaud et la réduction par l'hyposulfite est totale avec 10 cm³.

Les résultats correspondent bien à ceux déjà obtenus à partir de la solution non neutralisée. Leur valeur numé-

rique est légèrement inférieure, sans doute à cause du volume de l'acide ajouté pour maintenir le fer en solution.

Nous pouvons donc en conclure qu'en présence de l'acide chlorhydrique, la réduction des sels ferriques par l'hyposulfite ne donne des résultats valables que si la concentration en acide chlorhydrique de la solution ferrique étudiée est voisine de celle qui a servi à titrer l'hyposulfite.

Proposons-nous maintenant de chercher si nous obtenons de meilleurs résultats avec les autres acides.

B. — Action de l'acide acétique.

Remplaçons l'acide chlorhydrique par l'acide acétique.

Nous choisissons une solution initiale neutralisée et légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique, pour éviter la précipitation de l'hydrate ferrique.

a) *Action de quantités variables d'acide acétique sur une même quantité de fer.*

Etudions tout d'abord l'influence de la quantité d'acide acétique.

1° Préparons une solution contenant :

10 cm³ de solution A au 1/10 neutre,

2,5 de solution C,

0,5 de solution D,

0,25 d'acide acétique,

Eau distillée Q. S. pour 25 cm³.

La solution est violet rouge. La réduction par l'hyposulfite est difficile elle paraît complète pour 4 cm³ 8.

2° Reprenons la même expérience, mais au lieu de 0 cm³ 25 mettons 0 cm³ 5 d'acide acétique.

Nous obtenons une solution violette sur laquelle nous faisons agir l'hyposulfite :

à froid, la réduction est lente ;

à chaud, elle est très rapide et la coloration est totale avec $4\text{ cm}^3\ 5$ d'hyposulfite.

3° Mettons 1 cm^3 d'acide acétique, la réduction a lieu à chaud pour $4\text{ cm}^3\ 2$.

4° Opérons avec 2 cm^3 d'acide acétique :

La réduction à froid se fait bien, elle est totale pour $5\text{ cm}^3\ 5$;

A chaud, elle est complète pour 4 cm^3 d'hyposulfite.

5° Augmentons encore la quantité d'acide acétique, mettons 4 cm^3 d'acide acétique.

Le liquide obtenu est peu coloré, la fin de la réaction est difficile à voir. Il faut $3\text{ cm}^3\ 5$ d'hyposulfite.

Nous en concluons que la réduction par l'hyposulfite est d'autant plus rapide que la proportion d'acide est plus grande. Elle se fait mieux si nous opérons à chaud en prenant les mêmes précautions qu'en milieu chlorhydrique.

La teinte violette qui permet de suivre la réduction facile par l'hyposulfite apparaît en milieu légèrement acide et disparaît si cette acidité est trop grande.

Les résultats sont en tous points comparables à ceux obtenus avec l'acide chlorhydrique.

b) *Action de la même quantité d'acide sur des quantités de fer variables.*

Faisons varier les quantités de fer :

1° Opérons la réduction sur une solution contenant :

10 cm^3 de solution A au $1/2$ neutre,

$2,5$ de solution C,

$0,5$ de solution D,

$0,25$ d'acide acétique,

Eau distillée Q. S. pour 25 cm^3 .

La fin de la réduction par l'hyposulfite n'est pas nette, le liquide devient trouble et la teinte passe au jaune, l'acidité est trop faible.

2° Reprenons la même opération en remplaçant les 10 centimètres cubes de solution A au 1/2 neutre, par 10 centimètres cubes de solution A au 1/10 neutre.

La réduction se fait très bien. Elle est complète pour 4 centimètres cubes 8 d'hyposulfite.

3° Remplaçons 0 centimètre cube 25 d'acide acétique par 1 centimètre cube.

La coloration est violette, la réduction se fait très bien, elle est complète pour 26 centimètres cubes d'hyposulfite.

Dans les mêmes conditions, 10 centimètres cubes de solution A au 1/10 sont réduits par 4 centimètres cubes 2 d'hyposulfite.

Les résultats diffèrent suivant que la proportion de fer est plus ou moins forte. Pour obtenir des résultats exacts il faut opérer sur des solutions contenant des quantités voisines de fer pour la même proportion d'acide.

Nous n'aurons aucun avantage à remplacer, dans la réaction de Malvezin, l'acide chlorhydrique par l'acide acétique.

C — Action de l'acide azotique

Proposons-nous dès maintenant de voir si l'acide azotique se comporte comme les deux acides précédents.

Etudions l'influence des proportions d'acide sur une solution fixe.

Préparons une solution contenant :

10 cm³ de solution A au 1/10 neutre,

2,5 de solution C,

0,5 de solution D,

0, 02 d'acide azotique,

Eau distillée Q. S. pour 25 cm³.

De même qu'avec les deux acides précédents, la coloration violette apparaît lentement à froid, et beaucoup plus rapidement à chaud.

La réduction se fait facilement, elle est totale pour 3 centimètres cubes 8.

Si dans la solution précédente nous mettons 0 centimètre cube 20 d'acide azotique, au lieu de 0 centimètre cube 02, la teinte est plus pâle, la réduction est complète avec 3 centimètres cubes 2 d'hyposulfite.

En continuant dans le même sens, nous obtenons des résultats analogues à ceux que donne l'acide chlorhydrique.

D — *Action de l'acide sulfurique*

Si nous remplaçons l'un des acides précédents par une solution d'acide sulfurique, les résultats ne sont pas meilleurs. Nous n'insisterons donc pas sur ce point.

E — *Action de l'acide borique*

Employons une solution à 3% d'acide borique.

A une solution contenant :

10 cm³ de solution A au 1/10 neutre,

2,5 de solution C,

Eau distillée Q. S. pour 20 cm³.

ajoutons :

5 cm³ de la solution borique et

0,5 de solution de salicylate,

nous n'obtenons aucune coloration.

Si nous augmentons la quantité d'acide borique, la coloration n'apparaît pas davantage.

La solution borique ne décolore pas une solution colorée en violet sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Une solution saturée d'acide borique contenant un sel

ferrique passe au violet sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Nous en concluons que l'acide borique n'a aucune influence sur les réactions étudiées.

F — *Action de l'acide tartrique*

Employons une solution d'acide tartrique au 1/5.

Dans une solution contenant :

10 cm³ de solution A au 1/10 neutre,

2,5 de solution C,

0,5 de solution D,

ajoutons :

12 cm³ 5 de solution d'acide tartrique,

la coloration violette n'apparaît pas. Avec une solution plus riche en fer, le résultat est le même.

En effet, la solution contenant :

10 cm³ de solution A au 1/2 neutralisée,

2,5 de solution C,

0,5 de solution D,

1 cm³ de solution d'acide tartrique,

Eau distillée Q. S. pour 25 cm³,

ne donne pas de coloration.

Action sur une solution déjà colorée, sous l'influence de l'acide chlorhydrique

A 5 centimètres cubes de solution E, ajoutons 0 centimètre cube 5 de solution d'acide tartrique, la liqueur passe au rubis.

Augmentons encore la proportion d'acide tartrique, la coloration devient jaune vert.

L'acide tartrique agit d'une façon différente de celle de l'acide chlorhydrique qui fait passer la solution du rouge au violet, puis la décolore.

L'action de l'acide tartrique sera donc nuisible, il faudra la contrebalancer en ajoutant de l'acide chlorhydrique.

G — *Action de l'acide citrique*

Avec l'acide citrique les résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus avec l'acide tartrique.

Nous passerons sous silence l'acide phosphorique qui donne un précipité avec les sels ferriques.

Presque tous les acides influent sur la réaction de Malvezin.

La présence des acides forts agit sur l'intensité de la coloration, et leur quantité sur la vitesse de réduction par l'hyposulfite, ce qui fausse les résultats.

L'acide borique est sans action.

Les acides tartrique et citrique gênent la réaction, il faut contrebalancer leur influence par celle d'un acide fort.

IV — *Influence du salicylate de soude*

Nous venons de voir l'importance de la proportion d'acide; étudions maintenant l'influence de la proportion de salicylate de soude.

Notre solution type est encore la solution E, dans laquelle nous ferons varier les proportions de salicylate de soude.

A cause de l'importance de l'acidité, nous emploierons des solutions contenant une quantité d'acide bien définie.

a) *L'acidité est de 0 cm³ 002 pour 1 cm³ de solution ferrique.*

Nous allons opérer en augmentant la proportion de salicylate.

1° Avec une solution contenant :

10 cm³ de solution A au 1/10,

0,25 de solution C,

0,05 de solution D,

Eau distillée Q. S. pour 25 cm³.

La coloration est violette, la réduction est totale pour 4 cm³ 5 d'hyposulfite.

2° Prenons une solution contenant :

10 cm³ de solution A au 1/10,

0,5 de solution C,

0,5 de solution D,

Eau distillée Q. S. pour 25 cm³.

La coloration est encore violette, la réduction est totale pour 4 cm³ 7 à 4 cm³ 8 d'hyposulfite.

3° Soit une solution contenant :

10 cm³ de solution A au 1/10,

5 cm³ de solution C,

1 cm³ de solution D,

Eau distillée Q. S. pour 25 cm³.

Nous obtenons une coloration violette. La réduction par l'hyposulfite est totale pour 5 cm³ 3.

4° Augmentons encore la proportion de salicylate, soit :

10 cm³ de solution A au 1/10,

12,5 de solution C,

5 cm³ de solution D.

La coloration passe au rouge et la réduction se fait mal.

b) *L'acidité totale est de 0 cm³ 02 pour 1 cm³ de solution ferrique.*

1° Préparons la solution :

10 cm³ de solution A au 1/10,

0,25 de solution C,

0,05 de solution D,

0,18 d'acide chlorhydrique,

Eau distillée Q. S. pour 25 cm³.

Il n'y a *pas de coloration*, l'acidité est trop forte par rapport à la quantité de salicylate de soude.

2° Augmentons la quantité de salicylate, soit :

10 cm³ de solution A au 1/10,

2,5 de solution C,

0,5 de solution D,

0,18 d'acide chlorhydrique,

Eau distillée Q. S. pour 25 cm³.

Nous observons une coloration violette, la réduction est totale pour 3 cm³ 8 d'hyposulfite.

3° Augmentons encore la proportion de salicylate, soit :

10 cm³ de solution A au 1/10,

12,5 de solution C,

5 cm³ de solution D,

0,18 d'acide chlorhydrique,

La coloration est violette, la réduction est totale pour 4 cm³ 5 d'hyposulfite.

Nous constatons donc après les deux séries d'expériences précédentes :

1° qu'une plus grande quantité de salicylate de soude pour la même acidité entraîne une teinte plus intense et exige pour être décolorée un plus grand volume de réducteur ;

2° que la coloration est sous l'influence réciproque du salicylate de soude et de l'acide.

Si la quantité de salicylate de soude est trop faible par rapport à celle de l'acide, il n'y a pas de coloration.

Si la quantité de salicylate est trop forte par rapport à celle de l'acide, la coloration est rouge et la réduction par l'hyposulfite se fait mal.

Nous reviendrons sur ce sujet, afin de rechercher le maximum d'intensité de la coloration, pour la même proportion de sel ferrique.

V — Influence du sulfate de cuivre

Nous connaissons l'action de l'acide et celle du salicylate de soude. Maintenons ces deux facteurs constants et étudions l'influence du sulfate de cuivre.

a) Importance de la présence du sulfate de cuivre

Faisons des réductions avec ou sans sulfate de cuivre.

1° Soit une première solution contenant :

10 cm³ de solution A au 1/10,

6, 25 de solution C,

0, 05 de solution D,

Eau distillée Q. S. pour 25 cm³

Nous observons une coloration violette. La réduction est totale pour 4 cm³ 5 d'hyposulfite.

La même solution, sans sulfate de cuivre, est réduite, par 5 cm³ 5 environ.

La lenteur de la réaction nous entraîne à ajouter un excès d'hyposulfite.

2° Opérons sur une solution plus acide, contenant :

10 cm³ de solution A au 1/10

2, 5 de solution C,

0, 5 de solution D,

0, 18 d'acide chlorydrique,

Eau distillée Q. S. pour 25 cm³

La réduction de la teinte violette est totale pour 3 cm³ 8 à 3 cm³ 9 d'hyposulfite.

En opérant avec la même solution sans cuivre, la réaction se fait très lentement, la précision des résultats est très variable suivant la vitesse avec laquelle on opère.

Nous en concluons que le sulfate de cuivre régularise la réaction et la rend plus rapide.

b) — *Importance de la proportion de sulfate de cuivre.*

Employons des quantités variables de cuivre :

1° Réduisons une solution contenant :

- 10 cm³ de solution A au 1/10,
- 5 cm³ de solution C,
- 1 cm³ de solution D,
- 0, 18 d'acide chlorhydrique,
- Eau distillée Q. S. pour 25 cm³.

La réduction est totale pour 4 cm³.

2° La même solution avec 2 cm³ 5 de solution C nous conduit au même résultat : 4 cm³.

3° Avec la première solution sans acide chlorhydrique contenant :

- 10 cm³ de solution A au 1/10,
- 5 cm³ de solution C,
- 1 cm³ de solution D,
- Eau distillée Q. S. pour 25 cm³.

Nous obtenons une coloration violette qui est réduite pour 5 cm³ 3 d'hyposulfite.

Si nous recommençons l'expérience, en mettant 2 cm³ 5 de solution C, les résultats sont identiques.

Nous pouvons donc conclure que :

1° La présence du sulfate de cuivre est indispensable pour assurer la marche régulière de l'opération.

2° Les quantités de cuivre en présence dans la réaction ne modifient pas les résultats quelle que soit la quantité d'acide en présence.

Remarque. — On ne peut guère augmenter la quantité de sulfate de cuivre, sa teinte bleue modifie considérablement la coloration due au salicylate. Cet effet est très net avec des solutions pauvres en fer.

Nous avons vu en recherchant la limite de la sensibilité de la réaction qu'une solution A au 1/300 contenant pour 50 cm³.

5 cm³ de solution C,

1 cm³ de solution D,

0,4 d'acide chlorhydrique.

ne donne pas de coloration alors qu'une solution A au 1/500, contenant pour 50 cm³ :

1 cm³ de solution D et 0,4 d'acide chlorhydrique, mais sans cuivre, donne une coloration violette assez sensible.

Conclusion

L'étude détaillée que nous venons de faire nous permet de conclure. Malgré toutes les précautions prises pour opérer dans des conditions rigoureusement identiques et quelles que soient ces conditions, le sens des résultats est différent suivant que la solution analysée est riche ou pauvre en fer.

Nous ne chercherons donc pas à appliquer cette méthode au dosage du fer dans une eau.

CHAPITRE III

Influence des proportions réciproques de fer et de salicylate de soude en milieu chlorhydrique.

Nous avons vu, en étudiant la réaction de Malvezin, que la teinte obtenue en traitant la solution ferrique par le salicylate de soude était très sensible, mais, soumise à l'influence des proportions des produits en présence.

Les sels ferriques en milieu acide fort donnent avec le salicylate une coloration violette, s'ils sont en assez forte proportion; une coloration rouge, s'ils sont en très faible quantité.

Nous allons étudier successivement :

1° L'influence de la proportion de salicylate de soude sur la teinte obtenue ;

2° L'importance de l'acidité sur cette teinte ;

3° Les proportions dans lesquelles doivent être l'acide et le salicylate pour donner la coloration la plus sensible ;

4° L'application des résultats obtenus à l'examen de solutions ferriques ;

5° L'influence du temps de contact sur l'apparition de la teinte ;

6° L'influence de l'eau oxygénée sur l'apparition de la teinte ;

7° L'influence de la couleur des tubes sur la visibilité de la teinte ;

8° L'action de certains corps ajoutés à la solution ferrique ;

9° La technique du dosage colorimétrique des sels ferriques par le salicylate de soude.

I — Influence de la proportion de salicylate de soude sur la teinte obtenue.

a) *Action de doses croissantes de salicylate dans une solution*

Nous allons prendre comme type de solution, la solution A au 1/200 qui contient 0 cm³ 1 d'acide chlorhydrique par litre et 0 gr. 0025 de fer au maximum.

On fait toute une série de tubes dans lesquels on met pour un volume total de 5 cm³, des doses croissantes de salicylate de soude.

Si on examine ces tubes, au bout d'une demi-heure, on voit que sous l'influence du salicylate de soude, nous avons une gamme de couleurs allant du violet au jaune en passant par le rouge.

Solution employée	Volume de salicylate	Teinte obtenue
Solution de salicylate à 0 gr. 2 %	0 cm ³ 08	Violette
	0 cm ³ 1	
	0 cm ³ 15	
	0 cm ³ 2	
	0 cm ³ 3	
Solution de salicylate à 2 %	0 cm ³ 4	Rouge violet
	0 cm ³ 5	
	0 cm ³ 1	
	1/4	
Solution de salicylate à 20 %	1/2	Rouge
	2/3	
	1	
	1/4	
	1/2	
	2/3	Jaune
	1	
	1,5	
	2	
	2,5	

b) *La proportion d'acide est fonction de celle du fer.*

Importance du moment où a lieu la coloration.

On opère successivement sur :

1° Une solution de fer A au 1/10 qui contient donc :

0 gr. 05 de fer et 2 cm³ d'acide chlorhydrique par litre.

2° Une solution A au 1/100 qui contient :

0 gr. 005 de fer et 0 cm³ 2 d'acide chlorhydrique par litre

3° Une solution A au 1/200 contenant :

0 gr. 0025 de fer et 0 cm³ 1 d'acide chlorhydrique par litre.

Nous opérons comme précédemment sur 5 cm³ de solution. Nous faisons agir des doses croissantes de salicylate ; la gamme de teinte obtenue est donnée par le tableau ci-dessous :

Solution A au 1/10			Solution A au 1/100			Solution A au 1/200			
Teinte violette	1/10	Solution à 0,2 %	Teinte violette	1/10	Solution à 0,2 %	Teinte violette	1/20	solution à 0,2 %	
	1/5			2/10			1/10		
	1/2			1/2			2,5/10		
	1/10	Solution à 2 %		1/10	Solution à 2 %		5/10		
	1/5			1/5			1/10		
1/2	1/4	1/4	1/2						
1/10	Solution à 20 %	Teinte rouge	1/10	Solution à 20 %	Teinte rouge	1/10	solution à 20 %		
1/5			1/5			1/10			
1/2			1/2			1/2			
2			5			1			
9									

Pour obtenir une teinte rouge, il suffit de 1/5 de cm³ de solution à 2 % de salicylate de soude pour une solution ferrique A au 1/200 ; tandis qu'il faut 1/10 de cm³ de solution à 20 % pour une solution A au 1/100 et 1/5 de solution à 20 % pour une solution A au 1/10.

Si on dilue une solution A au 1/20 colorée au violet par

1/2 cm³ de solution de salicylate à 2%, on aura une solution A au 1/200 n'ayant pas la même teinte que la solution A au 1/200 à laquelle on aura ajouté 1/2 cm³ de solution à 2% de salicylate.

On obtient donc des résultats différents suivant que l'on colore la solution diluée ou la solution non diluée.

II. Importance de l'acidité sur la teinte obtenue.

Nous allons opérer successivement sur des solutions alcalines, puis sur des solutions acides.

1^o Action sur une solution de fer alcaline.

Dans tous les cas, la coloration obtenue est jaune.

2^o Action sur une solution très légèrement acide.

Nous nous servons d'une solution A au 1/30 neutralisée, puis très légèrement acidifiée.

Pour 5 cm³, nous mettons des doses croissantes de salicylate :

avec 1/30 de cm³ de solution de salicylate à 20%, nous obtenons une coloration *rouge*;

avec 1/6 de cm³ de solution de salicylate à 20%, nous obtenons une coloration *rouge*;

avec 1/3 de cm³ de solution de salicylate à 20%, nous obtenons une coloration *rouge* ;

avec 2 cm³ de solution de salicylate à 20%, nous obtenons une coloration *jaune-rouge* ;

avec 3 cm³ de solution de salicylate à 20%, nous obtenons une coloration *jaune* ;

Dans le cas d'une solution très légèrement acide, le salicylate ne donne pas de coloration violette, mais une coloration allant du rouge au jaune.

8° Action de l'acide sur une solution de salicylate de soude à 20%.

Faisons agir de l'acide chlorhydrique sur une solution de salicylate exempte de fer, nous l'alcalinisons, la coloration est jaune.

Si, au contraire nous augmentons la quantité d'acide, nous obtenons un précipité d'acide salicylique.

Il est donc préférable d'opérer en milieu acide, car la teinte jaune obtenue en milieu alcalin pourrait être confondue avec celle qui provient d'un grand excès de salicylate sur les solutions ferriques.

4° Action de l'acide chlorhydrique sur une solution de fer contenant des doses différentes de salicylate.

Opérons sur une solution A au 1/200.

Dans l'un des cas, nous mettons pour 5 cm³ de solution : 0 cm³ 05 de salicylate de soude à 20%, la coloration est rouge.

Dans l'autre cas, nous mettons 1 cm³ de solution de salicylate à 20%, la coloration est jaune.

Augmentons lentement l'acidité dans les deux solutions:

Dans la première, la coloration passe du rouge au violet, puis disparaît ;

Dans la seconde, la teinte jaune passe au rouge et il se forme un précipité d'acide salicylique.

Nous pouvons donc conclure que l'augmentation de l'acidité conduit à des résultats différents suivant les proportions de salicylate de soude.

5° Étude de l'influence de l'acidité sur deux solutions différentes contenant la même quantité de salicylate.

Pour 5 cm³, nous mettons 0 cm³ 1 de solution de salicylate à 20%.

Une solution A au 1/10 contient 0 cm³ 10 d'acide chlorhydrique au 1/10 pour 5 cm³, la coloration est *violette*.

Pour une solution A au 1/100 contenant des traces d'acidité, la coloration est *rouge*.

Si la solution précédente contient 0 cm³ 01 d'acide, la coloration est encore *rouge*;

avec 0 cm³ 06 d'acide chlorhydrique au 1/10, la coloration devient *violette*. Il en est de même avec 0 cm³ 11 d'acide chlorhydrique au 1/10.

Si à cette solution, nous ajoutons 2 gouttes de lessive de soude au 1/10, la coloration est *jaune*.

Il en résulte que, sous l'influence de l'acidité, la couleur passe au jaune, puis au rouge et finalement au violet.

Les expériences précédentes nous permettent donc de conclure que la coloration d'une solution est fonction de sa concentration en fer, en acide et en salicylate.

Les résultats varient suivant le rapport des uns aux autres.

Proposons-nous de chercher dans quelles conditions il faut se placer pour obtenir le maximum d'intensité de coloration.

Nous avons déjà vu que l'action du salicylate est différente soit qu'on l'ajoute avant ou après la dilution. Nous aurons donc toujours soin de le mettre en dernier, après avoir dilué la solution de fer à la concentration voulue en tenant compte de l'absence du salicylate.

Etudions les résultats en maintenant constante la concentration en acide et en salicylate, quelle que soit la proportion de sel ferrique. C'est le cas que nous rencontrons lorsque nous aurons à doser une solution de fer de titre inconnu.

**III. — Proportions dans lesquelles doivent être l'acide
et le salicylate pour donner la coloration
la plus sensible.**

A. — Action sur des solutions assez riches en fer.

1° Pour 5 cm³ de solution ferrique, nous mettons 1/10 de cm³ de salicylate de soude à 2%.

Nous partons de la solution A au 1/10 neutralisée et légèrement acidifiée.

Sans ajouter d'acide, nous obtenons une coloration *violette* ; avec 1/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, la coloration est *violette* ;

avec 3/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, la coloration est *violette assez intense* ;

avec 4/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, la *décoloration est presque totale* ;

avec 5/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, la *teinte est à peine visible* ;

Dans ces conditions, il n'y a pas de précipitation d'acide salicylique ; mais, l'augmentation de l'acidité amène une décoloration rapide.

2° Opérons sur une solution plus riche en salicylate :

Pour 5 cm³ de solution A au 1/10 neutralisée, nous mettons 1/10 de cm³ de salicylate de soude de 20 %.

a) Les solutions initiales sont très légèrement acides, la proportion de fer est de plus en plus faible :

Nous formons les mélanges suivants :

1^{re} expérience : 5 cm³ de solution A au 1/10 neutralisée + 1/10 cm³ de solution de salicylate de soude à 20%

2^e expérience : 5 cm³ de solution A au 1/10 + 5 cm³ d'eau distillée + 2/10 cm³ de solution de salicylate.

3^e Expérience : 5 cm³ de solution A au 1/10 neutre

+ 20 cm³ d'eau distillée + 5/10 cm³ de solution de salicylate.

La coloration est *rouge* dans tous les cas.

b) *Les solutions initiales contiennent 1/10 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10 pour 5 cm³.*

Nous préparons, comme dans le cas précédent, 3 solutions qui renferment :

La première :

5 cm³ de solution A au 1/10 neutralisée,
1/10 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10,
1/10 cm³ de salicylate ;

La deuxième :

5 cm³ de solution A au 1/10 neutralisée,
5 cm³ d'eau distillée,
2/10 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10,
2/10 cm³ de solution de salicylate ;

La troisième :

5 cm³ de solution A au 1/10 neutralisée,
20 cm³ d'eau distillée,
5/10 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10,
5/10 cm³ de solution de salicylate.

La coloration est *violette* dans les trois expériences.

La première de ces solutions, diluée au 1/5, donne une teinte violette d'intensité voisine de celle de la 3^e solution.

Avec une acidité égale au 1/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, pour les 25 cm³, la 3^e solution *vire au rouge*.

c) *Nous augmentons l'acidité pour 5 cm³, nous mettons 2/10 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10.*

Nous préparons les trois solutions avec :

Pour la première :

5 cm³ de solution A au 1/10 neutralisée,
2/10 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10,
1/10 de solution de salicylate à 20 %;

Pour la deuxième :

5 cm³ de solution A au 1/10 neutralisée,
5 cm³ d'eau distillée,
4/10 d'acide chlorhydrique au 1/10,
2/10 de solution de salicylate à 20 %;

Pour la troisième :

5 cm³ de solution A au 1/10,
20 cm³ d'eau distillée,
1 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10,
5/10 de solution de salicylate à 20 %.

Nous obtenons une coloration *violette* et au bout de deux heures, il se forme un dépôt de quelques cristaux d'acide salicylique qui ne gêne pas la coloration.

La 1^e solution diluée au 1/5 donne une coloration d'intensité voisine de la 3^e solution.

d) *Nous portons l'acidité à 3/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10 pour 5 cm³.*

Il y a précipitation immédiate d'acide salicylique dans tous les tubes, la teinte est moins intense que dans les cas précédents.

Nous pouvons donc conclure que ;

1^o Pour 5 cm³ de solution ferrique contenant 1/10 de cm³ de solution de salicylate de soude à 20%, les meilleures conditions d'acidité sont de 1/10 à 2/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10 pour 5 cm³.

2^o Pour obtenir une solution diluée de teinte voisine de celle d'une solution obtenue en diluant une solution déjà colorée, il faut faire agir le salicylate de soude sur une

solution contenant la même proportion d'acide que la solution mère.

Il est difficile de comparer des colorations très intenses. On arrive à de meilleurs résultats en opérant sur des solutions de fer très diluées, jusqu'à ce que la teinte ne soit plus perceptible.

B) *Action sur des solutions de fer plus diluées*

1° Pour 5 cm³, nous mettons 1/10 de cm³ de solution de salicylate à 2%.

Nous prenons une solution de fer A au 1/100 neutralisée.

Si nous mettons pour 5 cm³, 1/10 ou 2/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, la teinte obtenue est d'un violet moins intense que dans les cas suivants.

2° Pour 5 cm³, mettons 1/10 de cm³ de solution de salicylate à 20%.

a) Nous opérons sur une solution A au 1/100 neutralisée.

Si nous mettons des doses d'acide variant entre 1/10 et 3/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, nous obtenons une teinte *violette* plus intense que dans le cas précédent.

Pour 3/10 cm³, d'acide chlorhydrique au 1/10, il se forme un précipité d'acide salicylique soluble à chaud.

b) Si nous opérons sur une solution A au 1/200, nous obtenons également une teinte *violette*, pour des doses d'acide variant entre 1/10 et 3/10 cm³, d'acide chlorhydrique au 1/10.

c) Si nous opérons sur une solution A au 1/500, nous obtenons une teinte *violette*, pour une dose d'acide de 1/10 et de 2/10 de cm³ d'acide chlorhydrique; mais pour 3/10 de cm³, la solution est presque *incolore*.

3° Pour 5 cm³ de solution ferrique, nous mettons 1/2 cm³ de solution de salicylate à 20 %.

a) Avec une *solution A au 1/100 neutralisée*, nous obtenons :

Pour une légère acidité, une coloration *jaune*;

Pour une acidité égale à $1/10$ cm³, d'acide chlorhydrique au $1/10$ une coloration *rouge* ;

pour une acidité égale à $2/10$ cm³, d'acide chlorhydrique au $1/10$, une coloration *rouge* ;

pour une acidité égale à $3/10$ cm³, d'acide chlorhydrique au $1/10$, une coloration *rouge*,

La teinte la plus intense est obtenue pour $1/10$ à $2/10$ de cm³ d'acide chlorhydrique au $1/10$. Pour $2/10$ de cm³ d'acide chlorhydrique au $1/10$, il y a précipitation au bout d'une demi-heure de l'acide salicylique. Pour $3/10$ de cm³ d'acide chlorhydrique au $1/10$, il y a précipitation immédiate à froid de l'acide salicylique.

b) Nous opérons sur une *solution A au 1/200 neutralisée*.

Si, pour 5 cm³, nous mettons :

1° des traces d'acidité, la coloration est *jaune*,

2° $1/10$ de cm³ d'acide chlorhydrique au $1/10$, la coloration est *rouge* ;

3° $2/10$ de cm³ d'acide chlorhydrique au $1/10$, la coloration est *rouge*.

c) Nous opérons sur une *solution A au 1/500 neutralisée*.

Si pour 5 cm³, nous mettons :

1° $1/10$ de cm³ d'acide chlorhydrique au $1/10$, la coloration est *rouge* ;

2° $2/10$ de cm³ d'acide chlorhydrique au $1/10$, la coloration est encore *rouge*.

Ces colorations sont plus intenses que celles obtenues avec $1/10$ de cm³ de solution de salicylate à 20%.

Nous opérons de même sur des solutions de fer de moins en moins concentrées en fer.

Nous nous arrêterons pour une solution de fer A au 1/4.000.

La teinte *rouge* est à ce moment là à peine visible.

4^o Nous opérons sur une solution contenant pour 5 cm³, 1 cm³ de solution de salicylate à 20%.

a) Prenons une solution A au 1/200 neutralisée.

Pour 5 cm³, nous mettons :

1^o des traces d'acidité, la coloration est *jaune* ;

2^o 1/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, la coloration est *rouge* ;

3^o 2/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, la coloration est *encore rouge*.

b) Prenons une solution A au 1/500 neutralisée.

Pour 5 cm³, nous mettons ;

1^o des traces d'acidité, la coloration est *jaune* ;

2^o 1/10 de cm³, d'acide chlorhydrique, la coloration est *rouge* ;

3^o 2/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, la coloration est *encore rouge*.

c) Prenons une solution A au 1/1000 neutre.

Pour 5 cm³, mettons :

1^o des traces d'acidité, la coloration est *jaune* ;

2^o 1/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, la coloration est *rouge* ;

3^o 2/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, la coloration est *encore rouge*.

Pour 1/10 de cm³, la coloration est légèrement plus intense.

d) Prenons une solution A au 1/2000.

Pour 5 cm³, mettons :

1^o des traces d'acidité, la coloration est *jaune* ;

2^o 1/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, la coloration est *rouge* ;

3^o 2/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, la coloration est *rouge*.

e) Si nous opérons sur une *solution A* au 1/4000, les *teintes* obtenues *seront encore visibles*.

Si nous comparons l'ensemble des tubes obtenus, à ceux que nous avons préparés avec 1/2 cm³ de salicylate à 20%, nous observons des teintes à peu près de même intensité pour la même **proportion** de fer.

Dans tous les tubes il se dépose, au bout d'un certain temps, des cristaux d'acide salicylique qui ne gênent pas la coloration.

5^o Pour 5 cm³, nous mettons 1 cm³ 25 de salicylate de soude à 20%.

a) Partons d'une *solution A* au 1/200.

Pour 5 cm³, nous mettons :

1^o des traces d'acidité, la coloration est *jaune* ;

2^o 1/20 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, la coloration est *rouge* ;

3^o 1/10 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, la coloration *encore rouge*.

b) Opérons sur une *solution A* au 1/500 neutre.

Pour 5 cm³, nous mettons :

1^o 1/20 d'acide chlorhydrique au 1/10, la coloration est *rouge* ;

2^o 1/10 d'acide chlorhydrique au 1/10, la coloration est *encore rouge*.

c) Opérons sur une *solution A* au 1/1000.

Pour 5 cm³ de solution avec :

1^o 1/20 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, nous obtenons une coloration *rouge* ;

2° $1/10$ d'acide chlorhydrique au $1/10$, nous obtenons une coloration *rouge*.

d) Opérons sur une solution A au $1/2.000$.

Pour 5 cm^3 de solution, nous mettons :

Soit 1° $1/20$ de cm^3 d'acide chlorhydrique au $1/10$, la coloration est *rouge* ;

Soit 2° $1/10$ de cm^3 d'acide chlorhydrique au $1/10$, la coloration est *encore rouge*.

e) Prenons une solution A au $1/4.000$.

A 5 cm^3 de solution, nous mettons :

1° $1/20$ de cm^3 d'acide chlorhydrique au $1/10$, la coloration est *rouge, encore visible* ;

2° $1/10$ de cm^3 d'acide chlorhydrique au $1/10$, la coloration est *rouge, encore visible*.

Si nous comparons les différentes solutions obtenues avec soit : $5/10$, 1 cm^3 , 1 cm^3 25 de salicylate à 20% mis dans 5 cm^3 de solution ferrique, nous constatons que la coloration est à peu près la même, un peu plus jaune à mesure que la quantité de salicylate augmente. Nous pouvons déceler le fer dans une solution A au $1/5.000$, ce qui correspond à $1/10$ de mmgr. de fer par litre.

IV. — Application des résultats obtenus à l'examen de solutions ferriques.

Nous aurons les résultats les plus sensibles en acidifiant légèrement la solution de fer.

Nous emploierons, pour 5 cm^3 , les doses de $1/10$ de cm^3 d'acide chlorhydrique au $1/10$ et de $1/2\text{ cm}^3$ de solution de salicylate de soude à 20%.

Nous n'avons pas avantage à mettre un plus grand excès de salicylate puisque la teinte n'est guère modifiée et

passé au jaune, couleur qui pourrait provenir d'un excès d'alcali sur la solution de salicylate de soude à 20%.

Préparons une série de tubes dans lesquels l'intensité de la couleur du liquide décroît sous l'influence de doses de plus en plus faibles de fer.

Chaque tube contenant pour 20 cm³, 4/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10 et 2 cm³ de salicylate de soude à 20% que nous ajoutons en dernier.

Nous avons préparé la série de tubes suivante :

N ^o du tube					
1	contenant solution A au 1/20 ce qui correspond à 0 gr. 025 de fer %.				
2	—	—	A au 1/40	—	à 0 gr. 0125 —
3	—	—	A au 1/60	—	à 0 gr. 00833 —
4	—	—	A au 1/80	—	à 0 gr. 00625 —
5	—	—	A au 1/100	—	à 0 gr. 005 —
6	—	—	A au 1/200	—	à 0 gr. 0025 —
7	—	—	A au 1/400	—	à 0 gr. 00125 —
8	—	—	A au 1/600	—	à 0 gr. 000833 —
9	—	—	A au 1/800	—	à 0 gr. 000625 —
10	—	—	A au 1/1.000	—	à 0 gr. 0005 —
11	—	—	A au 1/2.000	—	à 0 gr. 00025 —
12	—	—	A au 1/4.000	—	à 0 gr. 000125 —
13	—	—	A au 1/5.000	—	à 0 gr. 0001 —
14	—	de l'eau distillée	—	—	néant —

Examen direct d'une solution ferrique. — Nous prenons un volume déterminé de la solution ferrique inférieur à 20 cm³ ou que nous ramenons à ce volume. Nous y ajoutons pour arriver à 20 cm³, 4/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10 et 2 cm³ de salicylate de soude à 20 % avec Q. S. d'eau,

Après deux heures de contact, nous comparons l'intensité de la teinte obtenue avec celle des tubes étalons. Le tube étalon dont la coloration a la même intensité, indique la quantité de fer contenue dans un litre de la prise d'essai.

Précisons notre pensée. Prenons 10 cm³ d'une solution ferrique à doser, amenée à acidité de 4/10 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, ajoutons de l'eau distillée jusqu'à 18 cm³ et 2 cm³ de solution de salicylate à 20 %.

Si au bout de deux heures de contact, l'intensité de la coloration est comparable à celle du tube n° 10, nous en concluons que, puisque la solution a été diluée de moitié, elle contient par litre 1 mmgr. de fer.

Examen au colorimètre. — Nous allons étudier comment se comporte la teinte obtenue lorsqu'on fait varier la concentration du fer dans la solution. Nous faisons l'observation au bout de deux heures de contact.

Prenons comme solution étalon la solution A au 1/40, examinée sous une épaisseur égale à 10 divisions, soit 1 centimètre.

Pour les autres tubes, nous aurons à l'échelle suivante :

Titre de la solution	Grandeur trouvée	Échelle théorique
Solution A au 1/20	5	5
Solution A au 1/40 (solution étalon)	10	10
Solution A au 1/60	15	15
Solution A au 1/80	19,5	20
Solution A au 1/100	24	25
Solution A au 1/200	48	50
Solution A au 1/400	90	100

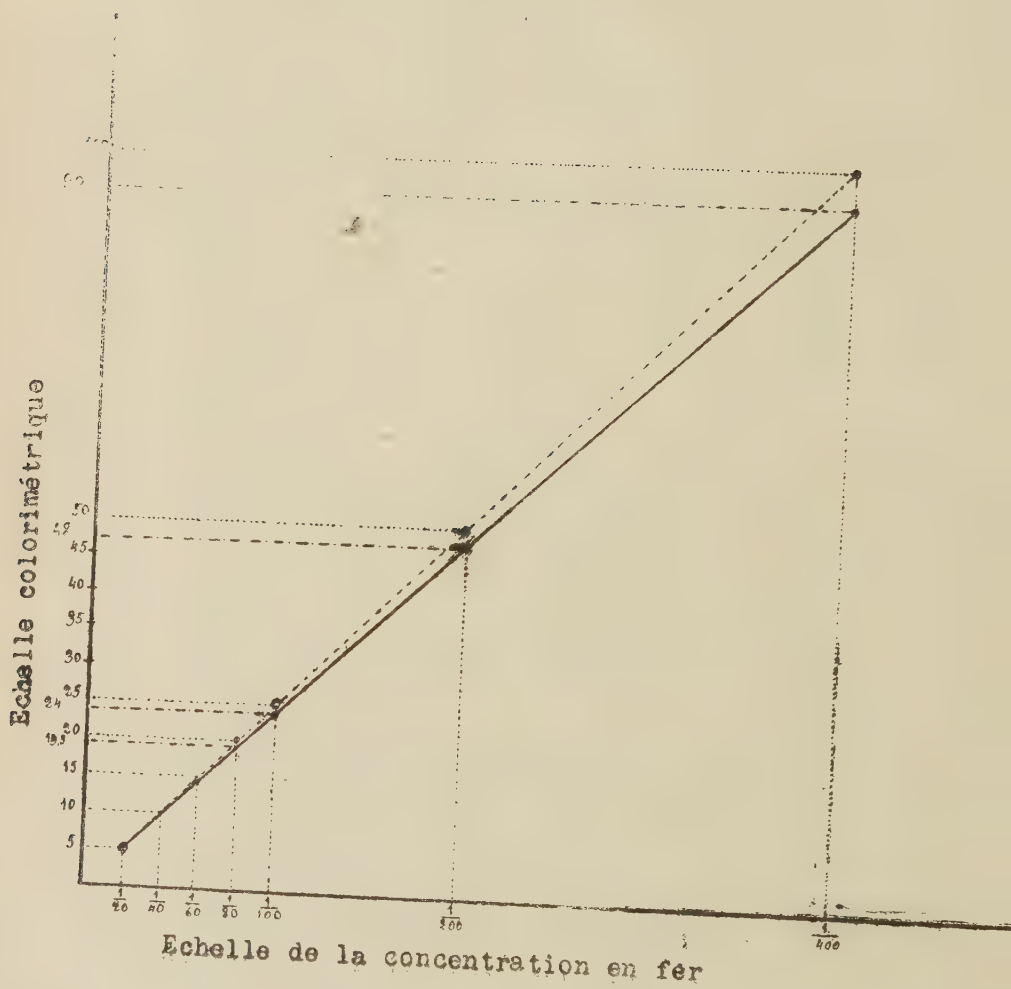
Si nous prenons comme tube étalon la solution A au $1/20$, nous aurons une échelle comparable :

Titre de la solution	Échelle trouvée	Échelle théorique
Solution A au $1/20$ (solution étalon)	10	10
Solution A au $1/40$	20	20
Solution A au $1/60$	29	30
Solution A au $1/80$	38	40
Solution A au $1/100$	48	50
Solution A au $1/200$	90	100

Nous obtenons dans ces deux cas un résultat voisin de la proportionnalité entre l'échelle colorimétrique et les quantités de sels ferriques. La différence des résultats est d'autant plus sensible que notre concentration est plus éloignée de celle de la concentration étalon.

Nous avons représenté graphiquement les résultats en traçant en trait plein la droite obtenue et en tirets celle que l'on devrait obtenir s'il y avait la parfaite proportionnalité.

Pour les solutions très diluées d'une dilution supérieure à la solution A au $1/400$ les résultats obtenus sont comparables aux précédents; mais l'appréciation de l'égalité de teinte, entraîne un écart beaucoup plus grand sur l'échelle colorimétrique, — il vaut mieux alors, dans ce cas, comparer seulement des solutions de titres voisins.



V. — *Influence du temps de contact sur l'apparition de la teinte.*

Nous partons de la solution A plus ou moins diluée.

Avant d'ajouter le salicylate, nous amenons l'acidité à être toujours de 1/10 de cm^3 d'acide chlorhydrique pour 5 cm^3 .

Examen d'une solution A au 1/20. — Nous examinons au colorimètre des solutions plus ou moins récentes.

Comparons 3 solutions ayant respectivement :

10 jours — 24 heures et 3 heures de contact.

La première est plus jaune que les suivantes.

Pour avoir égalité de teinte, il faut examiner la première et la seconde sous une épaisseur égale à 19, tandis, que la troisième doit être examinée sous une épaisseur égale à 22.

Examen d'une solution A au 1/40. — Au colorimètre au bout de 3 heures de contact, il faudra examiner sous une épaisseur égale à 40 pour trouver une égalité de teinte avec une solution ayant 24 heures de contact et examinée sous une épaisseur de 39.

La coloration s'intensifie donc très peu au bout de 3 heures.

Au bout de 24 heures, elle paraît avoir atteint son maximum, elle jaunit seulement un peu plus.

Ce jaunissement est surtout sensible pour les solutions contenant du fer dans une proportion inférieure au milligramme par litre. C'est pour quoi il est préférable de faire la comparaison avec des tubes étalons préparés en même temps que la solution à examiner.

Étude de la vitesse de formation de la couleur sur une solution de perchlorure de fer. — Comme solution de per-

chlorure de fer de titre connue, nous examinerons une solution A au 1/40, après des temps de contact très légèrement différents.

Temps de contact	Échelle trouvée après chauffage du tube	Échelle trouvée sans chauffage du tube
Immédiatement après le mélange	32	33
Au bout de 10 minutes	30	30,5
Au bout de 30 minutes	29,5	29,5

La chaleur ne semble pas dans ce cas hâter beaucoup la coloration qui se forme surtout pendant les 10 premières minutes.

Étude de la vitesse de formation de la couleur dans une solution neutralisée puis légèrement acidifiée. — Nous neutralisons une solution de sel ferrique de titre connu jusqu'à commencement de précipitation, puis nous acidifions légèrement.

Si nous opérons le mélange des réactifs et laissons en contact sans chauffer, l'apparition de la teinte est excessivement lente. Pour obtenir la même coloration en partant de la solution A diluée non neutralisée, il faut près de 15 heures de contact.

Si, au contraire, nous chauffons le tube à essai l'apparition de la teinte est alors très rapide et suit la progression déjà observée avec la solution A diluée, non neutralisée.

VI. — Influence de l'eau oxygénée sur l'apparition de la teinte.

Nous partons d'une solution A plus ou moins diluée contenant pour 5 cm³, 1/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10 et 1/2 cm³ de salicylate de soude à 20 %.

Action de l'eau oxygénée sur une solution A au 1/1000. — Nous préparons une série de tubes avec la solution A au 1/1000 et les proportions de réactifs indiquées plus haut.

Dans deux tubes, nous ajoutons à la fin respectivement 5 gouttes et 20 gouttes d'eau oxygénée ; dans un troisième nous mettons 5 gouttes d'eau oxygénée avant d'ajouter le salicylate.

Dans les trois cas nous obtenons une coloration *rouge* identique et bien marquée.

En employant les mêmes solutions sans eau oxygénée, la coloration est moins intense.

Si nous remplaçons la solution de fer par de l'eau distillée, nous obtenons, en ajoutant 20 gouttes d'eau oxygénée, une teinte très légèrement *jaune* due au salicylate.

L'eau oxygénée, ajoutée à froid, augmente donc la rapidité de la coloration.

Examen au colorimètre. — Nous examinons des tubes contenant une solution A au 1/40 :

Le premier, après 24 heures de contact, sans eau oxygénée,

le second, après 4 heures de contact, sans eau oxygénée,

le troisième, immédiatement après le mélange, avec 5 gouttes d'eau oxygénée.

Nous observons une teinte *identique* sous la même épaisseur dans les 3 tubes.

Si nous renouvelons l'expérience sur une solution A au 1/400, nous obtenons la même teinte pour des tubes ayant soit 4 heures, soit 24 heures de contact, ou bien contenant 5 gouttes ou 20 gouttes d'eau oxygénée et examinés quelques minutes après avoir fait le mélange.

Si nous opérons sur une solution A au 1/4000, nous ob-

tenons la même coloration, soit après examen immédiat en ajoutant 5 gouttes d'eau oxygénée, soit après 4 heures de contact sans eau oxygénée. Mais au bout de 24 heures de contact, la teinte apparaît plus foncée. Il faut l'examiner sous une épaisseur égale à 35 pour observer une teinte d'intensité égale à celle de la solution précédente, examinée sous une épaisseur de 40.

Pour les solutions de concentration inférieure au milligramme par litre, les résultats diffèrent donc légèrement.

L'eau oxygénée détermine un vieillissement de la solution de salicylate de soude et en facilite le jaunissement. De plus, après quelques jours, la teinte obtenue est beaucoup plus brune.

Au bout de 2 jours, la solution de salicylate de soude à 20 %, traitée par l'eau oxygénée est complètement noire; alors, qu'au bout de trois mois, sans l'influence de l'eau oxygénée, sa coloration n'est presque pas modifiée.

L'eau oxygénée peut causer des erreurs; aussi nous ne l'emploierons pas.

VII — *Influence de la couleur des tubes sur la visibilité de la teinte.*

Pour examiner la coloration d'une solution, on place le tube à essai sur un fond blanc, la teinte apparaît ainsi plus distinctement.

Si nous mettons des tubes à essai ordinaires contenant de l'eau sur un fond blanc, nous observons une légère coloration variant du rose au vert assez foncé. Cette teinte modifie la visibilité de la couleur du liquide.

Si, par exemple, nous examinons une solution A au 1/1000 obtenue avec:

1 cm³ de solution A au 1/100;
2/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10;
1 cm³ de salicylate de soude à 20%;
Eau Q. S. pour 10 cm³;

nous observons :

Avec un tube rose... une teinte rouge,
Avec un tube jaune... une teinte légèrement plus jaune
Avec un tube vert léger, une teinte jaune moins foncé,
Avec un tube vert... une teinte jaune très légère
presque nulle.

Pour une solution A au 1/5000,

le tube de teinte très légèrement rose, c'est-à-dire dont le verre a été bien décoloré, donne seul une teinte visible.

Il faut donc des tubes exactement calibrés et le plus possible incolores. Le mieux est d'utiliser des tubes spéciaux pour la colorimétrie comme les tubes Grandval et Lajoux.

VIII — *Action de certains corps ajoutés à la solution ferrique.*

Nous allons étudier l'influence des composés minéraux qui peuvent se trouver en contact avec le fer. Comme nous nous occupons particulièrement du dosage du fer dans l'eau, nous insisterons sur ceux que nous pouvons y rencontrer.

Faisons une solution saturée à chaud d'un sel soluble. Elle sert à diluer une solution de sel ferrique pour la ramener à une concentration égale à celle d'une solution A au 1/2000. Comme l'intensité de la coloration est faible, nous pourrions facilement voir les modifications.

Nous éviterons de filtrer, ou tout au moins nous nous assurerons de l'absence de traces de fer dans le papier-filtre.

Produits qui ne modifient pas les résultats

Les résultats ne sont pas modifiés, si nous employons des solutions saturées de :

chlorure de baryum, chlorure de calcium, chlorure de sodium, sulfate de sodium, alun de potasse, azotate de potassium, acétate de zinc, cyanure de mercure, sulfate de magnésie. Ce sont pour la plupart des corps qui peuvent se rencontrer dans l'eau.

Produits qui nécessitent une augmentation de l'acidité

C'est le cas des acides faibles qui, comme nous l'avons vu déjà, ont une influence gênante. Il faut contrebalancer leur action par celle de l'acide chlorhydrique.

Ce sont principalement les acides citrique et tartrique que nous ne rencontrons pas dans les eaux.

Avec l'acide silicique, sous forme de silicate de potassium, il ne faut pas une trop grande proportion de silicate ; sinon, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, la masse se prend en gelée. Ce cas ne se produira jamais dans une analyse d'eau.

Composés qui apportent une coloration

Ce sont en général des sels de cuivre qui, en forte proportion, donnent une coloration complémentaire verte. Nous n'aurons jamais à redouter cela dans l'analyse des eaux où la proportion de cuivre est toujours très faible.

Composés qui réduisent les sels ferriques

C'est le cas de l'hydrogène sulfuré, des sulfites, des hyposulfites.

Composés qui précipitent sous l'influence de l'acide chlorhydrique

Ce sont les sels d'argent, de plomb et les sels mercurieux, sels que nous ne rencontrons pas dans une eau à analyser.

*Composés qui se décomposent partiellement sous l'influence
de l'acide chlorhydrique et colorent la solution*

Ce sont principalement les iodures et les bromures.

*Composés qui détruisent la teinte obtenue
par le salicylate de soude*

L'acide fluorhydrique sous forme de fluorure de sodium en faible quantité décolore la solution. L'addition d'acide chlorhydrique ne facilite pas l'apparition de la teinte.

Nous voyons d'après les essais que nous venons de faire que la présence de sels dissous dans une eau ne modifient pas les résultats du dosage du fer par la méthode colorimétrique au salicylate. Tous les corps gênants ne se rencontrent pas dans l'eau ou s'y trouvent en quantités si faibles que leur influence est négligeable.

IX — Technique du dosage par le salicylate de soude

Nous venons de voir que le procédé au salicylate donne des colorations pouvant servir à doser le fer à l'état de sel ferrique.

Pour l'utiliser, nous proposons la technique suivante :

Préparation des réactifs

1° *Solution de fer A.* — C'est la solution employée dans la méthode de Malvezin. Elle contient 0 gr. 50 de fer et 20 cm³ d'acide chlorhydrique pur par litre. Nous avons indiqué le mode de préparation en étudiant la réaction de Malvezin.

Nous conseillons l'emploi de cette solution, car elle est facile à conserver.

2° *Solution de salicylate de soude à 20%*

3° *Solution d'acide chlorhydrique pur au 1/10*

Dosage d'une solution. — Nous prenons un volume déterminé de l'eau à analyser, soit V ce volume. Nous le rame-

nons à 15 cm³ environ par évaporation de l'eau en excès. Nous nous assurons que l'eau est neutre ou très légèrement acide. Nous y ajoutons 4/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, nous portons à l'ébullition pour assurer la complète dissolution du fer qui aurait pu précipiter pendant la concentration. Nous laissons refroidir et nous ajoutons quelques gouttes d'eau oxygénée pour oxyder tout le fer. Nous maintenons le contact pendant quelques minutes, puis portons à l'ébullition pour détruire l'excès d'eau oxygénée. Nous complétons à 18 cm³ avec de l'eau distillée et versons dans un tube genre Grandval et Lajoux. Nous ajoutons 2 cm³ de salicylate de soude à 20%. Nous laissons en contact pendant 2 à 3 heures, puis nous comparons la teinte obtenue à celles données par une série de tubes étalons préparés en même temps.

Le poids du fer, contenu dans la prise d'essai, correspond à celle du tube étalon dont la coloration est identique à la sienne. Nous en déduisons le poids de fer contenu dans un litre de la solution étudiée.

Préparation des tubes étalons. — Pour obtenir une série de tubes contenant une quantité de fer bien déterminée, nous diluons la solution A de fer neutralisée au 1/10, puis au 1/100. Nous en prenons un certain volume que nous ramenons à 20 cm³, en ajoutant 4/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10, 2 cm³ de solution de salicylate de soude à 20% et de l'eau en quantité suffisante pour faire 20 cm³.

Nous obtenons la série de tubes étalons suivante :

Titre de la solution	Quantité de fer dans 20 cm ³ de solution	Quantité de solution de fer A pour 20 cm ³
Solution A au 1/10	0,5 mmgr.	10 cm ³ solution A au 1/10
Solution A au 1/40	0,25 —	5 cm ³ solution A au 1/10
Solution A au 1/60	0,166 —	3,35 solution A au 1/10
Solution A au 1/80	0,125 —	2,5 solution A au 1/10
Solution A au 1/100	0,1 —	2 cm ³ solution A au 1/10
Solution A au 1/200	0,05 —	10 cm ³ solution A au 1/100
Solution A au 1/400	0,025 —	5 cm ³ solution A au 1/100
Solution A au 1/600	0,0166 —	3,35 solution A au 1/100
Solution A au 1/800	0,0125 —	2,5 solution A au 1/100
Solution A au 1/1000	0,01 —	2 cm ³ solution A au 1/100
Solution A au 1/2000	0,005 —	1 cm ³ solution A au 1/100
Solution A au 1/4000	0,0025 —	1/2 cm ³ solution A au 1/100
Solution A au 1/5000	0,002 —	4/10 cm ³ solution A au 1/100
Tube témoin	néant	pas de solution de fer

Examen au colorimètre. — Nous pouvons aussi comparer la solution obtenue aux solutions étalons au moyen d'un colorimètre. Nous apprécierons ainsi plus facilement l'égalité de teinte.

Dans ce cas, il n'est même pas nécessaire de faire toute la série de tubes étalons. Si la proportion de fer dans la prise d'essai est supérieure à 0,02 mmgr. de fer pour 20 cm³, il suffira de préparer le tube étalon contenant 0,25 mmgr. de fer pour 20 cm³. Nous tiendrons compte de la légère différence entre l'échelle pratique et l'échelle théorique pour déterminer le poids de fer contenu dans la prise d'essai.

Cette méthode permet de déceler la présence du fer dans une prise d'essai de 0,02 mmgr. Nous allons comparer les résultats obtenus à ceux que donnent les méthodes au sulfocyanure de potassium.

CHAPITRE IV

Comparaison des résultats obtenus avec la méthode au salicylate de soude et les méthodes au sulfocyanure de potassium et à l'alloxantine.

I — Méthodes au sulfocyanure

En examinant les différents procédés de dosage du fer dans l'eau, nous avons parlé de deux méthodes principales employant des doses différentes de sulfocyanure. Nous avons remarqué l'importance de la proportion de ce réactif.

Nous allons étudier ces deux procédés, puis exposer la critique de Walker, et nous comparerons en dernier lieu les résultats obtenus.

Procédé Dienert (1)

Ce procédé s'applique particulièrement au dosage du fer dans une eau qui contient une faible quantité de fer.

On ajoute au flacon de prélèvement de l'acide chlorhydrique pour que l'eau soit acide.

Réactifs à préparer :

1° une solution de sulfocyanure de potassium à 10%.

2° une solution d'alun de fer.

On sèche l'alun de fer ammoniacal entre deux feuilles de papier buvard. On en pèse 0 gr. 8606 qu'on dissout dans 95 cm³ d'eau distillée, acidifiée par 5 cm³ d'acide sulfurique.

Etendre d'eau de façon qu'un centimètre cube fasse 100 cm³. Un centimètre cube de la solution obtenue correspondra à 0,01 mmgr. de fer.

(1) Voir Dienert — Eaux douces et eaux minérales, page 86.

3^e de l'acide azotique exempt de fer.

Dosage. — Mesurer un volume d'eau à analyser tel que la prise ne représente pas plus de 1/100 à 1/200 mmgr. de fer.

Peroxyder le fer par 1 cm³ d'acide azotique, diluer à 50 cm³ avec de l'eau distillée.

Ajouter 5 cm³ de solution de sulfocyanure, agiter avec 10 cm³ d'éther pour extraire le sulfocyanure ferrique qui s'est formé et le colorer en rouge. On laisse le tube au repos pendant une heure, car la teinte fonce avec le temps et passe par un maximum d'intensité. Puis on le compare avec une série type préparée en mettant dans 10 tubes de 50 cm³ jaugés :

1 cm³ d'acide nitrique et

1/10, 2/10, 3/10, 4/10, 5/10, 6/10, 7/10, 8/10, 9/10, 1 cm³ de solution d'alun de fer, ce qui correspond à 1/1000, 2/1000 ... 9/1000, 1/100 de mmgr. de fer.

On complète à 50 cm³, puis on ajoute à chacun 5 cm³ de sulfocyanure de potassium à 10% et 10 cm³ d'éther, on agite, on laisse reposer pendant une heure, l'éther coloré surnage.

On examine tel quel ou on transvase dans des tubes appropriés pour examiner au colorimètre.

On admet que la richesse en fer de l'eau analysée correspond à celle du tube dont la coloration est identique à la sienne.

Procédé Mathieu (1)

Mathieu applique son procédé au dosage du fer dans le vin.

Après avoir calciné, il reprend les cendres par 5 cm³

(1) Mathieu — Annales des falsifications; année 1920, page 501.

d'acide chlorhydrique à 1 pour 4 exempt de fer. Il ajoute au filtrat 10 cm³ de sulfocyanure de potassium à 10 % et complète à 50 cm³.

Dans une éprouvette identique, il ajoute également 5 cm³ d'acide chlorhydrique dilué et les 10 cm³ de sulfocyanure à 10 %; puis, à l'aide d'une burette graduée, une solution de chlorure ferrique dont 1 cm³ correspond à 1/10 de mmgr. de fer, jusqu'à coloration identique à celle du premier liquide. Du nombre de centimètres cubes employés, on déduit le titre de la solution examinée.

Critique de Walker (1). — Walker a critiqué la méthode au sulfocyanure et dit à ce sujet :

La méthode de dosage colorimétrique du fer au sulfocyanure s'effectue généralement en solution nitrique si on opère en présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique, il faut préalablement oxyder le fer au minimum au moyen du permanganate.

Or l'acide azotique donne lui-même une coloration rouge avec le sulfocyanure. Cette coloration est produite non par l'acide nitrique proprement dit, mais par l'acide nitreux qu'il renferme. Des recherches sur ce sujet ont montré d'autre part que le fer n'est complètement oxydé qu'à l'ébullition en présence d'acide nitreux.

Il paraît donc nécessaire de modifier la méthode de telle sorte qu'on puisse utiliser l'acide azoteux renfermé dans l'acide azotique comme agent d'oxydation et qu'on puisse ensuite débarrasser la solution de l'acide azoteux, avant d'y ajouter le sulfocyanure.

(1) Walker. — *Annales de chimie analytique*, page 304, année 1926 d'après *The analyst* 50. Juin 1925, page 279.

Pour cela on ajoute à la substance 2 cm³ d'acide azotique concentré ordinaire, on dilue à 50 cm³ dans un tube de Nessler de 100 cm³, on laisse reposer pendant deux minutes.

Un essai témoin est préparé en même temps. On ajoute 2 cm³ d'eau oxygénée dans chaque tube après repos d'une minute, l'acide azoteux est entièrement transformé en acide azotique. On traite alors par 5 cm³ de sulfocyanure et l'on compare les colorations obtenues avec une solution type de fer.

On évite d'opérer en présence des sels d'argent, de mercure, de cobalt et de quantités notables de cuivre, d'acide phosphorique, d'acide oxalique, d'acide fluorhydrique et de leurs sels qui rendent les résultats médiocres.

Comparaison des résultats obtenus avec ceux que donne le salicylate de soude.

Au lieu d'acidifier par l'acide azotique, nous sommes partis de la solution A de fer diluée et acidifiée par l'acide chlorhydrique au 1/10 de façon à avoir 4/10 de cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10 pour 20 cm³.

Pour appliquer la méthode de Dienert, nous avons mis pour 50 cm³ de solution:

1 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10,

5 cm³ de solution de sulfocyanure de potassium à 10%,

nous avons agité avec 10 cm³ d'éther, nous avons toujours obtenu un anneau coloré, même lorsque nous avons opéré sans mettre de fer dans la solution, ce qui est dû aux traces de fer contenues dans l'acide.

Si nous procédons de la même façon, mais sans ajouter d'éther, la solution qui ne contient pas de fer est encore très légèrement colorée.

Appliquons maintenant le procédé Mathieu. Pour 50 cm³ de solution, nous mettons 1 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10 et 10 cm³ de sulfocyanure de potassium à 10‰.

Dans le tube témoin sans fer, nous n'avons pas obtenu de coloration.

Nous avons préparé une série de tubes, comme pour la méthode au salicylate, en mettant des doses croissantes de fer.

Les résultats sont comparables et à peu près identiques à ceux obtenus avec le salicylate de soude. La coloration rouge est visible jusqu'à 1/10 de mmgr. de fer par litre.

Il nous semble donc en résumé que la méthode au sulfocyanure suivie par Dienert donne des résultats approximatifs à cause de l'éther dont une partie peut s'évaporer au cours du dosage.

Sa sensibilité est exagérée du fait que pour des résultats médiocres, elle exige des produits très purs, car la moindre trace d'impuretés détermine une coloration qui gêne les comparaisons.

La méthode de Mathieu et la méthode au salicylate sont au contraire d'un emploi commode et donnent de bons résultats. Nous conseillerons donc d'employer indifféremment l'une ou l'autre pour doser le fer dans l'eau.

II. — *Examen du procédé à l'alloxantine.*

M. Denigès préconisant l'emploi de l'alloxantine a dit à ce sujet (1):

On sait que l'alloxane donne avec les sels ferreux une

(1) Denigès — Annales de chimie analytique — Année 1925, page 141
— d'après Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, 16 février 1925.

coloration bleue ; cette même coloration est obtenue avec l'alloxantine en milieu ammoniacal en présence des sels ferriques.

La première de ces réactions peut servir à caractériser de minimas quantités de sels ferreux et de quelques métaux du même groupe, mais sa sensibilité est très faible, si on la compare à celle de l'alloxantine en contact avec les sels ferriques. Cette sensibilité est telle que la réaction peut être utilisée comme spécifique du ferricum, même si celui-ci est engagé dans des complexes, comme les combinaisons citrique, tartrique, etc... dans lesquelles les meilleurs réactifs ordinaires sont impuissants à le déceler.

Le réactif à employer doit être préparé extemporanément, car il n'est pas de bonne conservation. On l'obtient en dissolvant dans un tube 0 gr. 10 d'alloxantine dans 10 cm³ de soude normale ; si cette solution est colorée en rose (ce qui arrive si l'alloxantine est ancienne) on la fait bouillir jusqu'à disparition de la coloration.

Pour effectuer la réaction, on prend dans un tube à essai un certain volume de la solution ferrique à examiner et on l'additionne d'un volume de réactif égal à la moitié du volume de la solution.

On agite, il se produit une coloration bleue très marquée, avec une solution ne contenant que 0 gr. 01 de ferricum par litre, cette coloration est encore sensible avec une solution de ferricum 10 fois moindre.

Si l'on opère avec 10 cm³ de solution ferrugineuse et 5 cm³ de réactif, on peut abaisser la limite de sensibilité à quelques dixièmes de mmgr. de ferricum par litre.

Cette réaction cyanique, qui ne le cède en rien à celle de l'ion sulfocyanique même exaltée par l'emploi de l'éther et qui l'emporte à cet égard sur celle que donne l'ion fer-

rocyanhydrique, est applicable vis-à-vis des acides alcools dont la présence est incompatible avec l'usage des autres réactifs du ferricum.

C'est ainsi que si l'on ajoute, à une solution de chlorure ferrique contenant 0 gr. 01 à 0 gr. 02 de ferricum par litre, le $\frac{1}{4}$ ou le $\frac{1}{5}$ de son volume de solution aqueuse saturée d'acide salicylique, il se forme une coloration violette qui passe au rouge par addition d'ion sulfocyanique.

Si à ce moment on ajoute au mélange une minime quantité d'ion citrique, la couleur passe au jaune, mais si l'on ajoute finalement au liquide la moitié de son volume de réactif alloxantique on voit se produire la coloration bleue comme si le réactif avait agi directement sur la solution ferrique initiale.

L'alloxantine se prête donc au dosage colorimétrique facile du fer, notamment à l'état de traces, dans le cas où les autres réactifs seraient en défaut.

Nous avons étudié cette réaction et essayé de l'appliquer au dosage du fer dans l'eau.

L'alloxantine (1) se trouve rarement dans les laboratoires. On peut la préparer simplement en partant de l'acide urique et de l'acide nitrique (2).

On chauffe vers 60° ou 70° un mélange d'une partie d'acide nitrique concentré $D = 1,42$ et 10 parties d'eau ; on y introduit peu à peu l'acide urique tant que celui-ci se dissout dans la liqueur, on fait bouillir et on filtre. On ajoute au mélange du protochlorure d'étain en solution

(1) Nous tenons à remercier la maison Poulenc qui a bien voulu nous préparer ce produit à titre gracieux.

(2) Chimie organique de Jungfleisch — Tome II — page 413 — 4^e édition.

chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus d'alloxantine sous forme d'un précipité pulvérulent.

On recueille ce précipité et on le fait sécher.

Un deuxième procédé consiste à réduire l'alloxane par le protochlorure d'étain.

L'alloxantine se produit également dans la décomposition par les acides minéraux dilués et chauds de la convicine, principe fourni par les semences de *Vicia Sativa* et de *Vicia faba minor*.

La solution d'alloxantine se conserve mal, au bout de 8 heures elle n'a plus d'action. Nous devons donc la préparer au fur et à mesure des besoins.

La teinte obtenue disparaît au bout d'un certain temps, la décoloration est complète au bout de 3 heures.

Cette coloration bleue disparaît sous l'influence des acides ou si on augmente l'alcalinité.

Le milieu obtenu est alcalin au tournesol, car, si on l'acidifie très légèrement, la réaction n'a pas lieu.

Nous avons essayé le réactif sur la solution de fer A diluée.

A 10 cm³ de la solution de fer nous avons ajouté 5 cm³ de réactif.

Nous avons obtenu une teinte encore visible pour les solutions A au 1/1000 et au 1/2000; les résultats sont du même ordre que ceux donnés par la méthode Mathieu ou la méthode au salicylate de soude.

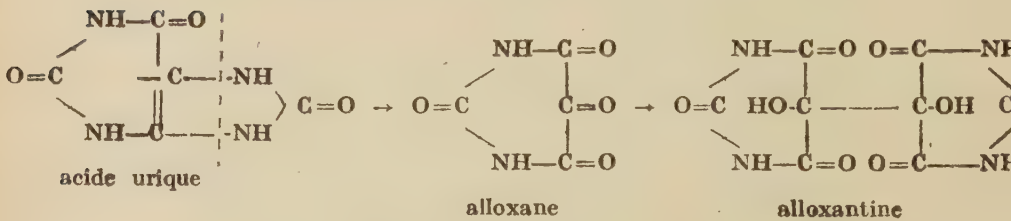
Nous avons essayé la réaction en mettant le fer en solution chargée de sel pouvant se rencontrer dans les eaux.

Les sels comme le chlorure de sodium et de potassium ne gênent pas la réaction, mais les sels alcalino-terreux sous forme de chlorure de baryum ou de calcium par

exemple, et les sels de magnésium précipitent abondamment sous l'influence du réactif.

Si nous voulions appliquer la méthode, il faudrait éliminer les sels alcalino-terreux qui gênent la réaction, les manipulations seraient bien plus longues et les résultats pas meilleurs que par les procédés précédents

Nous ne conseillerons donc pas ce procédé pour le dosage particulier du fer dans l'eau.



CHAPITRE V

Action de l'hydrogène sulfuré sur une solution ferrique contenant de l'acide tartrique et de la lessive de soude.

En examinant les différents procédés de dosages possibles pour le fer dans l'eau, notre attention a été attirée par la coloration très sensible que donnent les sels ferriques sous l'influence de l'hydrogène sulfuré lorsqu'on opère en présence d'acide tartrique et de lessive de soude.

Voici ce que dit Villiers à ce sujet (1):

Le sulfure de fer est insoluble dans les sulfures alcalins. On peut cependant en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une solution d'un sel ferrique suffisamment diluée, additionnée d'acide tartrique (pour empêcher la précipitation par les alcalis), et d'un excès de soude, obtenir un composé complètement soluble analogue à ceux que forme le platine en liqueur alcaline. La solution a une couleur verte très intense semblable à celle des manganates alcalins.

Cette réaction est la plus sensible. On obtient encore une coloration : intense avec une liqueur au dix-millième de fer, très marquée au cent millième et encore nette au millionième. Le ferrocyanure de potassium et les sulfo-cyanates ne donnent déjà plus aucune indication avec la seconde de ces dilutions, le sulfhydrate d'ammoniaque n'en donne pas avec la dernière.

Nous allons examiner quelles sont :

(1) Villiers. — Tableaux d'analyse qualitative, page 64, V^e édition.

1° les meilleures proportions des réactifs pour obtenir une coloration plus intense;

2° l'influence de la durée du passage de l'hydrogène sulfuré;

3° l'influence de la concentration des réactifs;

4° l'influence des proportions des réactifs sur le brunissement et la conservation de la solution colorée;

5° la stabilité des solutions diluées après passage de l'hydrogène sulfuré;

6° l'influence de la nature de la solution ferrique au départ;

7° la limite de la sensibilité de la réaction;

8° l'influence de la chaleur;

9° les meilleures conditions de conservation de la solution.

I. — Étude des proportions des réactifs en présence pour obtenir la réaction.

Nous utiliserons :

1° une solution de fer A contenant 0 gr. 50 de fer au maximum par litre, que nous neutraliserons et diluerons à un volume déterminé avant de nous en servir;

2° une solution d'acide tartrique au 1/5;

3° une lessive de soude obtenue en dissolvant à chaud de la soude caustique en plaques dans de l'eau distillée, la densité de la solution est 1,332 à 15°.

A. — Action de l'hydrogène sulfuré sur une solution A au 1/10.

Nous allons faire varier les proportions de soude en présence dans la réaction.

1° Faisons passer un lent courant d'hydrogène sulfuré dans une solution contenant pour 50 cm³ :

- 5 cm³ de solution A,
- 5 cm³ de solution d'acide tartrique,
- 1 cm³ de lessive de soude.

Au bout d'un certain temps, il apparaît un *précipité blanc de soufre*.

Le milieu est trop acide.

2° Dans la solution précédente, mettons 2 cm³ de lessive de soude au lieu d'un.

Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, il y a apparition d'une coloration *verte* et il se forme, à la longue, un *précipité*.

3° Re commençons la même opération en mettant successivement dans la solution au lieu de 2 cm³ de lessive de soude :

- 3 cm³ de lessive de soude,
- 4 cm³ de lessive de soude,
- 5 cm³ de lessive de soude,

Dans tous les cas, il y a formation de la coloration *verte*, mais *précipitation* rapide.

B. — *Action de l'hydrogène sulfuré sur une solution ferrique à 0 gr. 01 %.*

La solution précédente, étant trop chargée en fer, nous allons opérer sur une solution plus diluée.

1° Pour 50 cm³ de solution, nous mettons :

- 10 cm³ de solution A au 1/10,
- 5 cm³ de solution acide tartrique,
- 1 cm³ de lessive de soude.

Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, nous obtenons encore un *précipité blanc*.

2° Répétons l'opération précédente en mettant :

2 cm³ de lessive de soude au lieu d'un.

Nous obtenons sous l'influence de l'hydrogène sulfuré une coloration verte très nette.

3° Opérons sur 3 cm³ de lessive de soude :

Le résultat est le même.

Pour obtenir la coloration, il faut donc que les proportions d'acide tartrique et de lessive de soude soient au moins dans le rapport de 5 à 2, quelle que soit la concentration en fer de la solution.

Remarque. — Importance de l'ordre dans lequel on met les produits. — Si nous versons la lessive de soude dans la solution ferrique, avant la solution d'acide tartrique, le sel ferrique précipite partiellement et lorsqu'on fait passer le courant d'hydrogène sulfuré, il se forme un précipité vert insoluble sous l'influence de la chaleur.

II — Influence de la durée du passage de l'hydrogène sulfuré

Nous allons opérer sur une solution A au 1/20, préparée de la façon suivante :

50 cm³ de solution A au 1/10 neutre,

5 cm³ de solution d'acide tartrique,

2 cm³ de lessive de soude,

Eau distillée Q. S. pour 100 cm³.

L'action de l'hydrogène sulfuré étant d'autant plus sensible et son effet d'autant plus rapide que la quantité de liquide sur laquelle elle réagit est moindre, nous opérerons toujours sur 100 cm³ de liquide.

Pour que d'une expérience à l'autre le débit du courant gazeux soit le même, nous ferons arriver l'hydrogène sulfuré à l'aide d'un tube effilé et nous réglerons l'appareil de

façon à ce que le gaz traverse bulle à bulle et que nous n'ayons en même temps qu'une seule bulle dans le liquide.

Dans ces conditions suivant la durée du passage de l'hydrogène sulfuré, nous obtenons les résultats ci-après :

1^o *Action de très courte durée : quelques minutes seulement.* — Il se forme un nuage brun qui disparaît en se répandant dans la solution et lui donne une coloration bleue.

2^o *Action un peu prolongée : 1 à 3 minutes.* — La coloration est *bleue* plus intense puis passe insensiblement au vert sous l'action prolongée de l'hydrogène sulfuré.

3^o *Action plus longue encore : 3 à 10 minutes.* — La coloration est *verte* puis devient *brune*.

4^o *Action prolongée : au-delà de 10 minutes.* — La coloration est *brune*, sans subir de modifications apparentes sous l'influence du gaz.

Laissons les tubes obtenus au repos, nous remarquons au bout d'un certain temps que :

La coloration brune passe au vert, puis, finalement, précipite.

Pour les autres couleurs, la précipitation est d'autant plus rapide que la durée du passage du courant d'hydrogène sulfuré a été plus courte.

Il est impossible dans ces conditions de comparer deux solutions ayant différentes teneurs en fer; car, suivant la durée du passage de l'hydrogène sulfuré, l'intensité de la couleur est plus ou moins grande, et il nous est impossible de déterminer exactement la quantité de gaz qui a réagi sur la solution.

C'est pourquoi nous allons chercher à obtenir une solution stable dans laquelle la durée du passage de l'hydrogène sulfuré ait peu d'influence sur la teinte obtenue.

III. — Influence de la concentration des réactifs.

Nous opérerons sur une solution de fer A au 1/20 neutre dans laquelle nous mettrons pour 100 cm³ des quantités variables d'acide tartrique et de lessive de soude.

Nous ferons passer un lent courant d'hydrogène sulfuré et nous étudierons la vitesse du passage de la coloration au brun et la durée moyenne de précipitation de la solution,

1^{er} cas. — Nous mettons pour 100 cm³ :

5 cm³ de solution d'acide tartrique,

2 cm³ de lessive de soude.

La solution obtenue tient pendant 3 jours, sans précipiter.

2^e cas. — Nous mettons pour 100 cm³ :

10 cm³ de solution tartrique,

4 cm³ de lessive de soude.

Une précipitation rapide se produit au bout d'une demi-heure en commençant par les tubes les moins soumis à l'influence de l'hydrogène sulfuré.

3^e cas. — Pour 100 cm³, nous mettons :

20 cm³ de solution d'acide tartrique,

8 cm³ de lessive de soude.

Il y a précipitation très rapide et la coloration obtenue est moins intense.

4^e cas. — Pour 100 cm³, nous mettons :

2 cm³ 5 de solution d'acide tartrique,

1 cm³ de lessive de soude.

La coloration brune apparaît plus facilement que dans le 1^{er} cas. Il y a décoloration au bout de 3 jours en commençant par les tubes les moins soumis à l'influence de l'hydrogène sulfuré, les tubes bruns passent au vert.

5^e cas. — pour 100 cm³, nous mettons :

1 cm³ 25 de solution d'acide [tartrique,

0 cm³ 5 de lessive de soude.

La coloration obtenue est moins intense, au bout de 3 jours il y a commencement de décoloration.

Il résulte de toutes ces expériences que les meilleures proportions pour obtenir une solution à couleur intense aussi stable que possible sont environ :

5 cm³ de solution d'acide tartrique,

2 cm³ de lessive de soude,

pour 100 cm³ de solution,

Étudions maintenant l'effet d'une légère variation dans la proportion des réactifs.

Pour pouvoir comparer avec exactitude, nous ferons agir l'hydrogène sulfuré sur une solution de 100 cm³. Nous ferons à intervalles réguliers des prélèvements de la solution dans un tube à essai, de cette façon, nous aurons une série de tubes dans lesquels l'influence de l'hydrogène sulfuré se sera fait de plus en plus sentir et nous obtiendrons une gamme de couleurs allant du bleu au brun.

IV. — Influence des proportions de réactifs sur le brunissement et la conservation de la solution colorée.

A — Solution A au 1/20

Employons d'abord une solution riche en fer, puis nous comparerons les résultats obtenus avec ceux que donne une solution plus diluée.

Diminution de l'alcalinité — Opérons sur une solution moins riche en lessive de soude :

Pour 100 cm³ de solution nous mettons :

2 cm³ de solution d'acide tartrique,

0,6 de lessive de soude.

Le brunissement sous l'influence de l'hydrogène sulfuré se fait plus rapidement sentir.

La solution verte commence à se décolorer au bout de 3 jours, les tubes bruns passent au vert.

Augmentation de l'alcalinité

1^{er} cas. — Pour 100 cm³ de solution, nous mettons :

2 cm³ 5 d'acide tartrique,

1 cm³ 5 de lessive de soude.

Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré la coloration verte est plus stable, mais au bout de 8 heures, il y a commencement de précipitation. Elle est complète au bout de 18 heures.

2^e cas — Pour 100 cm³ de solution, nous mettons :

2 cm³ 5 de solution d'acide tartrique,

2 cm³ de lessive de soude.

La précipitation a lieu beaucoup plus rapidement, au bout de 5 heures.

Il en résulte que :

1^o Si l'alcalinité diminue la solution est plus stable mais le brunissement plus rapide ;

2^o Si l'alcalinité augmente, la précipitation est plus rapide, mais l'influence de l'hydrogène sulfuré est moindre.

B — Solution A au 1/200

Le brunissement et surtout le précipité obtenu tout à l'heure sous l'influence de l'hydrogène sulfuré ou du temps pourraient être dus à la trop grande concentration de la solution ferrique. Nous allons faire des essais sur une solution plus diluée :

1° Solutions faibles en réactifs

1^{er} cas. — Pour 100 cm³, nous mettons :

0 cm³ 5 de solution d'acide tartrique,

0 cm³ 2 de lessive de soude.

Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, il y a formation d'une coloration verte assez faible et passage rapide au brun.

2° cas — Nous augmentons l'alcalinité en mettant pour 100 cm³.

0 cm³ 5 de solution d'acide tartrique,

0 cm³ 4 de lessive de soude.

Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, le passage au brun est plus lent que dans le cas précédent.

La solution tient 5 jours.

3° cas — Nous augmentons l'acidité en mettant pour 100 cm³ :

2 cm³ 5 de solution d'acide tartrique,

1 cm³ de lessive de soude.

Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, il y a passage aux différentes teintes, mais la coloration est plus intense que dans les deux cas précédents.

La précipitation commence au bout de 6 jours.

2° — Solutions plus riches en réactifs

1^{er} cas — Pour 100 cm³, nous mettons :

5 cm³ de solution d'acide tartrique,

2 cm³ de lessive de soude.

Nous obtenons des résultats comparables aux précédents, les teintes sont un peu plus intenses.

2° cas — Pour 100 cm³, nous mettons :

10 cm³ de solution d'acide tartrique,

4 cm³ de lessive de soude.

Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, la coloration est de même intensité, il y a encore passage au brun et au bout de quatre jours et demi précipitation dans les tubes les moins soumis à l'influence de l'hydrogène sulfuré.

Augmentation de l'alcalinité

1^{er} cas — Pour 100 cm³, nous mettons :

5 cm³ de solution d'acide tartrique,

3 cm³ de lessive de soude.

La teinte verte est très stable, le passage au brun est long, il y a précipitation dans les tubes colorés en bleu au bout de cinq jours et demi.

2^e cas — Pour 100 cm³ de solution, nous mettons :

5 cm³ de solution d'acide tartrique,

4 cm³ de lessive de soude.

La coloration verte est assez stable. La précipitation commence au bout de quatre jours et demi.

Augmentation de l'acidité

Pour 100 cm³, nous mettons :

8 cm³ de solution d'acide tartrique,

2 cm³ de lessive de soude.

Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, la solution brunit rapidement ; au bout de quelques jours, les tubes les moins soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré se décolorent.

Il résulte des expériences précédentes que, même dans les solutions de fer très diluées, au bout d'un certain temps la teinte verte précipite.

Quelle que soit la concentration en fer, il faut faire passer le courant d'hydrogène sulfuré sur une solution contenant, pour 100 cm³ :

5 cm³ de solution d'acide tartrique,

2 cm³ de lessive de soude.

Si nous augmentons l'acidité, le brunissement est plus rapide. Si nous augmentons au contraire l'alcalinité, la coloration verte est plus stable sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, mais la précipitation est plus rapide.

Quelle que soit la façon d'opérer, la teinte obtenue dépend de la durée du passage de l'hydrogène sulfuré.

V. — Etude de la stabilité des solutions diluées
après le passage de l'hydrogène sulfuré.

Nous diluerons au 1/10 une solution A au 1/20, colorée en vert par le passage de l'hydrogène sulfuré, avant que cette solution devienne brune.

1^{re} cas. — La solution mère contient pour 100 cm³ :

2 cm³ 5 de solution d'acide tartrique,

4 cm³ de lessive de soude.

Au bout d'une demi-heure, il y a décoloration. La teinte ne réapparaît pas sous l'influence de l'hydrogène sulfuré.

2^e cas. — La solution mère contient pour 100 cm³ :

5 cm³ de solution d'acide tartrique,

2 cm³ de lessive de soude.

La dilution au 1/10 après passage de l'hydrogène sulfuré donne une teinte beaucoup plus intense que la précédente.

Elle est comparable à celle obtenue en traitant directement la solution A au 1/200 par :

5 cm³ de solution d'acide tartrique,

2 cm³ de lessive de soude.

Au bout de 48 heures, la décoloration commence, elle est complète au bout de cinq jours et demi.

3^e cas. — La solution mère contient pour 100 cm³ :

10 cm³ de solution d'acide tartrique au 1/5,

4 cm³ de lessive de soude.

La dilution au 1/10 après action de l'hydrogène sulfuré est décolorée au bout de cinq jours et demi.

4^e cas. — Nous partons d'une solution mère contenant pour 100 cm³:

5 cm³ de solution d'acide tartrique,

3 cm³ de lessive de soude.

La solution diluée au 1/10 après passage de l'hydrogène sulfuré est décolorée lentement; au bout de cinq jours et demi, la décoloration est complète et suivie de la précipitation de la matière colorante.

5^e cas. — La solution mère contient pour 100 cm³:

5 cm³ de solution d'acide tartrique,

4 cm³ de lessive de soude.

La dilution au 1/10 après action de l'hydrogène sulfuré est stable, mais il y a précipitation au bout de quelques jours.

La coloration est d'égale intensité, que la solution soit diluée ou non, pourvu que nous fassions agir l'hydrogène sulfuré sur une solution contenant pour 100 cm³:

5 cm³ de solution d'acide tartrique et

2 cm³ de lessive de soude.

La solution qui n'a pas été soumise à l'action directe de l'hydrogène sulfuré est beaucoup moins stable.

VI. — Influence de la nature de la solution ferrique au départ.

Cherchons s'il est nécessaire d'employer une solution ferrique rigoureusement neutralisée avant d'ajouter les réactifs.

A — Partons d'une solution ferrique au 1/20 contenant pour 10 cm³,

0 cm³ 5 de solution d'acide tartrique,
 0 cm³ 2 de lessive de soude,
 à laquelle nous ajouterons un nombre variable de gouttes
 de lessive de soude au 1/10.

Numéros du tube	1	2	3	4	5	6
Nombre de gouttes de lessive de soude au 1/10	0	1	2	3	4	5
Nature du milieu au tournesol	acide	acide	neutre	neutre	alcalin	alcalin

La durée du passage de l'hydrogène sulfuré est la même, la coloration est identique dans tous les tubes.

Leurs solutions au 1/2 ont la même intensité.

Il y a commencement de précipitation au bout de 20 heures, la coloration tient 7 jours ; au bout du dixième jour, la décoloration est totale dans tous les tubes.

Les résultats sont identiques, une légère acidité ou alcalinité est donc sans importance.

*B. — On fait varier la durée du passage
de l'hydrogène sulfuré.*

Opérons sur des milieux primitifs de nature nettement différente. Employons une solution A au 1/20 et opérons sur 100 cm³ de solution (dans laquelle nous prélèverons de temps en temps un échantillon dans un tube à essai), après avoir fait agir l'hydrogène sulfuré.

1^{er} cas — Au départ la solution est nettement alcaline.

Influence de l'acide sulfhydrique	Examen immédiat	Au bout d'une heure	Au bout de 7 heures	Au bout de 24 heures
très courte	coloration brune	coloration bleue	précipité	
plus longue	coloration verte	coloration verte	coloration verte	précipité
longue	coloration brune	coloration brune	coloration verte	précipité

Si l'hydrate ferrique précipite partiellement, on le redissout dans l'acide tartrique en chauffant légèrement.

2^e cas — Au départ la solution est neutre au tournesol.

Influence de l'acide sulfhydrique	Examen immédiat	Au bout d'une heure	Au bout de 7 heures	Au bout de 24 heures
très courte	coloration brune	coloration bleue	commencement de précipitation	
plus longue	coloration verte	coloration verte	coloration verte	commencement de précipitation
longue	coloration brune	coloration brune	coloration brune	commencement de précipitation

3^e cas — Au départ la solution contient 0 cm³ I d'acide chlorhydrique par litre.

Influence de l'acide sulfhydrique	Examen immédiat	Au bout d'une heure	Au bout de 7 heures	Au bout de 24 heures
très courte	coloration brune	coloration verte	commencement de précipitation	
plus longue	coloration verte	coloration verte	coloration verte	commencement de précipitation
longue	coloration brune	coloration brune	coloration brune	commencement de précipitation

La nature du milieu de départ n'a pas une grosse importance, il n'est pas nécessaire d'employer une solution exactement neutre.

VII. — Limite de la sensibilité de la réaction.

La teinte obtenue par l'action de l'hydrogène sulfuré étant à peu près identique qu'on opère sur une solution diluée ou non, pourvu que les quantités d'acide et de lessive de soude soient les mêmes, pour rechercher la limite de la sensibilité de la réaction, nous diluerons la solution

verte obtenue en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur une solution A au 1/20 contenant pour 100 cm³ :

5 cm³ d'acide tartrique,
2 cm³ de lessive de soude.

La limite est atteinte pour une dilution contenant 1/2.000.000 de fer. La réaction est donc très sensible.

En diluant une solution brune, la sensibilité n'est pas aussi grande. De sorte que, si nous faisons agir l'hydrogène sulfuré, sur une solution très faible en sel ferrique et contenant le même pourcentage d'acide tartrique et de lessive de soude que la précédente, nous obtiendrons très rapidement une coloration verte qui disparaît si l'action de l'hydrogène sulfuré se poursuit.

Il est donc difficile de baser sur ce procédé une méthode de dosage colorimétrique.

VIII. — Influence de la chaleur.

Cherchons à obtenir de meilleurs résultats en faisant varier la température.

1^{er} cas — Action de la chaleur avant le passage de l'hydrogène sulfuré.

Les résultats ne sont pas modifiés.

2^e cas — Action de la chaleur après passage du courant d'hydrogène sulfuré dans la solution.

a) Sur une solution bleue-verte, nous n'observons pas de modifications.

b) Sur une solution verte, la solution passe au brun, mais redevient verte rapidement en refroidissant.

c) Action de la chaleur sur une solution brune.

Après refroidissement, le passage au vert se fait plus vite, la chaleur a chassé l'excès d'hydrogène sulfuré,

3^e cas — Action de la chaleur après passage de l'hydrogène sulfuré et précipitation du composé en solution.

Il y a redissolution, mais la solution obtenue est peu stable, le précipité est complètement reformé au bout de 2 heures.

Cette redissolution est d'autant moins stable que la préparation est plus ancienne.

4^e cas — Action de la chaleur sur une solution décolorée qui n'a pas de précipité.

Cette action est sans effet.

L'influence de la chaleur est donc assez faible, elle hâte l'élimination de l'hydrogène sulfuré et permet une redissolution passagère du précipité.

IX. — Recherche des meilleures conditions de conservation des solutions.

Nous avons vu que la stabilité de la solution est due à l'influence de l'hydrogène sulfuré qui en combinaison complexe permet le maintien du sulfure de fer en solution. En effet, les solutions qui restent le plus longtemps colorées sont celles qui contiennent le plus d'hydrogène sulfuré.

Action de l'air. — Nous avons essayé d'étudier l'influence de l'air sur la précipitation.

Nous avons cherché à l'éviter en recouvrant la solution d'une couche d'éther, les résultats n'ont pas été meilleurs. La précipitation a été d'autant plus rapide qu'on avait chassé par la chaleur davantage d'hydrogène sulfuré.

Conservation en tubes scellés. — Nous avons scellé le tube contenant la solution ; les résultats ont été meilleurs. La conservation est plus longue, mais il y a toujours déco-

loration et précipitation, car l'hydrogène sulfuré se conserve mal en solution.

La teinte verte est toujours instable.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution ferrique en milieu acide tartrique et lessive de soude est très sensible mais ne peut servir de base à une méthode colorimétrique de dosage.

Il est en effet impossible de faire agir une quantité bien déterminée d'hydrogène sulfuré, en outre, la solution obtenue est instable.

CONCLUSION

Au cours du présent travail, nous avons fixé les points suivants :

1° La réaction de Malvezin est sous l'influence de la température à laquelle on opère le dosage.

Les résultats obtenus varient avec l'acidité du milieu.

Pour que le dosage d'une solution soit exact, il faut que les quantités de fer et d'acide qu'elle renferme soient voisines de celles de la solution type qui a servi à titrer l'hyposulfite — conditions que nous ne sommes pas sûrs de réaliser.

2° Les résultats obtenus ne sont pas meilleurs si on remplace l'acide chlorhydrique par un autre acide.

3° Le salicylate de soude donne avec les sels ferriques en milieu chlorhydrique une coloration très sensible, mais qui varie suivant les proportions des corps en présence.

De faibles quantités de sels ferriques contenant en grand excès du salicylate de soude donne une coloration rouge sensible au 1/10 de milligramme de fer par litre.

Nous avons pu baser sur cette sensibilité une méthode colorimétrique de dosage du fer dans l'eau.

4° La comparaison des résultats avec ceux obtenus par les méthodes au sulfocyanure nous a permis de constater que la méthode au salicylate donne des résultats aussi sensibles que ceux de la méthode Mathieu.

5° L'alloxantine donne de très bons résultats, peut servir à doser le fer colorimétriquement, mais cette méthode

est d'un emploi difficile dans le cas du dosage du fer dans l'eau à cause des corps gênants : alcalino-terreux.

6° L'action de l'hydrogène sulfuré sur les sels ferriques en milieu acide tartrique et lessive de soude est très sensible, mais la coloration obtenue dépend de la quantité d'hydrogène sulfuré qui a réagi sur la solution.

Il est impossible de baser un dosage colorimétrique du fer d'après ce procédé.

En résumé, pour doser le fer dans l'eau, on peut remplacer la méthode par pesée longue et délicate par une méthode colorimétrique, soit par la méthode Mathieu au sulfocyanure, soit par la méthode au salicylate de soude telle qu'elle a été décrite ci-dessus.

Vu et bon à imprimer :

Vu et bon à imprimer :

Le Président de la Thèse,

*Le Doyen de la Faculté
de Pharmacie,*

GRÉLOT.

BRUNTZ.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

CH. ADAM.

Membre de l'Institut.

LIBRAIRIE CLASSIQUE GIBERT
30, boulevard Saint-Michel et rue Racine
PARIS
